

*A Marina
faro di umanità e di scienza*

Enrico Rotondo e Archimede Rotondo



	Aurum (Sole)
	Argentum (Luna)
	Cuprum (Venere)
	Ferrum (Marte)
	Hydrargirium (Mercurio)
	Plumbum (Saturno)
	Stannum (Giove)

CHIMICA

Hydrogen	Azote	Carbon	Oxygen	Phosphorus	Sulphur	Magnesia
Soda	Potash	Strontian	Barytes	Iron	Mercury	Lime
Zinc	Copper	Lead	Silver	Gold	Platina	

Periodo

Gruppo

Metalli Alcalini
Metalli Alcalino-Terrosi
Lantanidi
Atinidi

Elementi di Transizione
Metalloidi / Non Metalli
Alogeni
Gas Nobili

STATI DI AGGREGAZIONE A 20 °C
SOLIDO LIQUIDO GASSOSO ARTIFICIALI

Numero Atomico
Peso Atomico
Simbolo
Nome
Temp. Fusione (°C)
Temp. Ebollizione (°C)

Serie dei Lantanidi

Serie degli Atinidi

Edizione monografica libera, Settembre 2014

INDICE

INDICE	5
CAPITOLO 1	12
LA MATERIA E LE SUE PROPRIETÀ.....	12
1.1 CHIMICA E SOSTANZE CHIMICHE	13
1.2 PROPRIETÀ E TRASFORMAZIONI DELLE SOSTANZE	14
1.3 ANALISI CHIMICA - METODI FISICI DI SEPARAZIONE	15
1.4 LE LEGGI FONDAMENTALI DELLA CHIMICA.....	18
(LAVOISIER, PROUST E DALTON)	18
1.5 SCARICHE NEI GAS RAREFATTI	21
1.6 STRUTTURA DELLA MATERIA	23
1.7 FORZE ED ENERGIA	27
1.8 LA RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA: PLANCK – EINSTEIN.....	29
CAPITOLO 2	34
TAVOLA PERIODICA E SISTEMI DI MISURA	34
2.1 ELEMENTI E COMPOSIZIONE DELLA MATERIA	35
2.2 TAVOLA PERIODICA	36
2.3 MISURE ED UNITÀ DI MISURA	39
2.4 MASSE ATOMICHE, MOLECOLARI, MOLE E PESO EQUIVALENTE	41
2.5 FORMULE CHIMICHE	45
2.6 PRECISIONE, ACCURATEZZA, ERRORE, CIFRE SIGNIFICATIVE	47
CAPITOLO 3	49
MODELLI ATOMICI.....	49
3.1 ESPERIENZA DI RUTHERFORD.....	50
3.2 IL MODELLO DI BOHR.....	51
3.3 SPETTRI ATOMICI	54
3.4 NUMERI QUANTICI.....	57

3.5 PRINCIPIO DI ESCLUSIONE E SPIN ELETTRONICO.....	58
CAPITOLO 4	63
DALLE ORBITE AGLI ORBITALI	63
4.2 PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE.....	65
<i>Il vuoto e le particelle virtuali</i>	<i>67</i>
4.3 EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER	68
4.6 ENERGIE DEGLI ORBITALI E SCHERMATURA ELETTRONICA.....	79
CAPITOLO 5	85
TERMOCHIMICA	85
5.1 ENERGIA, CALORE, TERMOCHIMICA.....	86
5.3 ENTALPIE STANDARD DI PASSAGGI DI STATO.....	88
5.4 ENTALPIE STANDARD DI TRASFORMAZIONI CHIMICHE	90
5.5 LEGGE DI HESS	91
5.6 ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE	93
5.8 ELETTRONEGATIVITÀ, POTENZIALE DI IONIZZAZIONE, AFFINITÀ ELETTRONICA.....	101
CAPITOLO 6	105
LEGAME CHIMICO.....	105
6.1 LEGAME COVALENTE (TEORIA DEL DOPPIETTO)	106
6.2 FORMULE DI STRUTTURA (DI LEWIS)	111
Numero Sterico E Configurazioni Geometriche.....	113
6.3 RISONANZA	119
6.4 OTTETTI ESPANSI E OTTETTI INCOMPLETI	123
6.5 FORMULE, STRUTTURE, ISOMERI E CONFORMERI	125
6.6 TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA	132
6.7 POLARITÀ DI LEGAME	140
6.8 IBRIDIZZAZIONE	141
6.9 PARAMETRI DI LEGAMI COVALENTI	145
6.10 PROPRIETÀ MAGNETICHE:DIAMAGNETISMO, PARAMAGNETISMO, FERROMAGNETISMO	148

6.11 TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE	149
6.12 LEGAME IONICO	163
6.13 LEGAME METALLICO	170
CAPITOLO 7	180
INTERAZIONI INTERMOLECOLARI E	180
STATI DI AGGREGAZIONE.....	180
7.1 STATO FISICO E LEGAMI INTERMOLECOLARI.....	181
7.2. INTERAZIONI INTERMOLECOLARI.....	184
7.3 INTERAZIONI IONE-DIPOLO E PROCESSI DI SOLUBILIZZAZIONE	194
7.4 LE MIRABILI PROPRIETÀ DELL'ACQUA	196
CAPITOLO 8	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
I GAS.....	198
LO STATO GASSOSO	199
8.1 LEGGE DI BOYLE	199
8.2 LEGGE DI VOLTA - GAY-LUSSAC (1802)	200
8.3 LEGGE DI CHARLES	201
8.4 LEGGE DI AVOGADRO.....	201
8.5 DISTRIBUZIONE DI VELOCITÀ MOLECOLARI.....	203
8.6 LEGGE DI GRAHAM.....	205
8.7 LEGGE DI DALTON DELLE PRESSIONI PARZIALI	205
8.8 DIAGRAMMA DI ANDREWS	205
CAPITOLO 9	207
PROPRIETÀ DEI LIQUIDI.....	207
9.1 STATO LIQUIDO	208
9.2 TENSIONE SUPERFICIALE	209
9.3 TENSIONE DI VAPORE	210
9.4 DIAGRAMMI DI STATO (O DI FASE)	212

9.7 SOLUBILITÀ DI GAS NEI LIQUIDI.....	218
9.8 SOLUZIONI IDEALI.....	221
9.9 PROPRIETÀ COLLIGATIVE DELLE SOLUZIONI.....	224
9.10 PRESSIONE OSMOTICA ED OSMOSI.....	226
9.11 EQUAZIONE DI VAN'T HOFF PER LA PRESSIONE OSMOTICA.....	227
9.12 OSMOSI INVERSA.....	229
9.13 SISTEMI DISPERSI: STATO COLLOIDALE.....	230
9.13.1 Sospensioni e Dispersioni	230
CAPITOLO 10	235
REAZIONI ED EQUILIBRIO CHIMICO.....	235
10.1 EQUILIBRIO CHIMICO.....	236
10.2 EQUILIBRI ETEROGENEI (SOLIDO-GAS)	245
10.4 EQUILIBRI IN SOLUZIONE	247
10.5 ACIDI E BASI DI BRØNSTED E LOWRY	248
10.6 ACIDI E BASI DI LEWIS	251
10.7 EQUILIBRIO DI AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA	252
10.8 ACIDI E BASI DEBOLI.....	255
10.10 pH e pOH – MISURE DI pH	Errore. Il segnalibro non è definito.
10.11 ACIDI POLIPROTICI.....	259
10.12 CURVE DI DISTRIBUZIONE DELLE SPECIE ACIDO-BASE CONIUGATA (SPECIAZIONE)	261
10.13 SALI E SALI ACIDI.....	263
10.14 IDROLISI	263
10.15 SOLUZIONI TAMPONE	268
10.17 NUMERO DI OSSIDAZIONE.....	274
10.18 BILANCIAMENTO DELLE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE (REDOX)	277
10.19 SOLUBILITÀ E PRODOTTO DI SOLUBILITÀ	284
10.20 SOLUBILITÀ: EFFETTO DELLO IONE	285
A COMUNE E DI ALTRI IONI.....	285
CAPITOLO 11	291

CHIMICA INORGANICA.....	291
11.1 INTRODUZIONE	292
11.2 GRUPPO 1 (IA) - METALLI ALCALINI.....	292
11.3. GRUPPO 2 (IIA) - METALLI ALCALINO-TERROSI.....	295
11.4. GRUPPO 13 (o III A).....	298
11.5. GRUPPO 14 (o IVA).....	300
11.8 GRUPPO 17 (o VIIA) – ALOGENI	325
CAPITOLO 12	330
ELETTROCHIMICA.....	330
12.1 REAZIONI CON PASSAGGIO DI ELETTRONI.....	331
12.2 CONDUCIBILITA' DELLE SOLUZIONI.....	332
12.3 CELLE ELETTROLITICHE	337
12.4 LEGGI DI FARADAY	Errore. Il segnalibro non è definito.
12.5 CELLE GALVANICHE (PILE).....	342
12.7 ELETTRODO AD IDROGENO.....	349
12.8 ELETTRODI DI MISURA	350
CAPITOLO 13	355
MODELLO DI STRUTTURA NUCLEARE	355
13.1 STRUTTURA NUCLEARE.....	356
13.2 RADIAZIONI NUCLEARI	356
13.3 DIFETTO DI MASSA.....	359
13.4 NUCLEOSINTESI.....	362
13.5 REAZIONI DI FUSIONE	363
13.6 LA FISSIONE NUCLEARE	364
13.7 STABILITÀ DEI NUCLEI	367
APPENDICI.....	373
APPENDICE A	374

A.2 ENTROPIA E REAZIONI.....	378
A.3 SCHEMA DI VARIAZIONI ENTROPICHE IN REAZIONI DI AGGREGAZIONE	379
A.4 ENERGIA LIBERA (FUNZIONE DI GIBBS)	380
A.5 POTENZIALI CHIMICI.....	384
A.6 ENERGIA LIBERA STANDARD DI FORMAZIONE	388
APPENDICE B.....	389
B.1 PROFILO TERMODINAMICO DI UNA REAZIONE	390
B.2 TEORIA DELLE COLLISIONI E DELLA VELOCITÀ.....	393
ASSOLUTA DI REAZIONE	393
B.3 CATALISI E CATALIZZATORI	398
B.4 ESEMPI DI CATALISI E CATALIZZATORI	401
B. 5. 1 CINETICA CHIMICA.....	406
APPENDICE C	417
C.1 COMPOSTI DI COORDINAZIONE	420
C.2 LEGANTI POLIDENTATI	423
APPENDICE D	428
D.1 RUOLO BIOLOGICO DI IONI METALLICI	429
APPENDICE E.....	433
E.1 INQUINAMENTO DELLE ACQUE	434
E.2 INQUINAMENTO DELL'ARIA	434
E.3 DUREZZA DELLE ACQUE (§10.16 e 11.3).....	438
APPENDICE F.....	439
F.1 SVILUPPO MATEMATICO DELL'EQUAZIONI DI BOHR (§3.2).....	440
APPENDICE G.....	442
G.1 NOMENCLATURA: NOZIONI GENERALI.....	443
G.2 COMPOSTI BINARI.....	443
G.5 RESIDUO ALOGENICO E SALI	450

Prefazione

Scrivere un libro di Chimica non è un'impresa semplice: ci siamo più volte chiesti se fosse opportuno investire tanto tempo in una attività nella quale si sono già cimentati, con esiti lusinghieri, personaggi autorevoli. La decisione di realizzare questo libro, nonostante la qualificata concorrenza, è soprattutto legata alla constatazione che le conoscenze chimiche medie di uno studente del primo anno, sono sensibilmente ridotte rispetto ai tempi in cui la Chimica Generale era un corso annuale (8 mesi di preparazione a fronte dei 3 o 4 attuali). Molti dei testi disponibili, a nostro avviso, non tengono in debito conto la nuova organizzazione didattica. Il risultato è che l'enorme mole di argomenti solitamente trattati, rende difficile allo studente la focalizzazione dei temi di chimica di base indispensabili per la piena comprensione delle discipline caratterizzanti dello specifico corso di studio. L'ambizione di questo testo è quella di realizzare una semplicità che non tradisca il rigore scientifico della disciplina nell'ambito di un programma compatibile coi dettami del decreto 509 (1999, Berlinguer), il cui impianto didattico è stato confermato dal successivo decreto 270 (2004, Moratti). Il nostro libro è concepito per rispondere alle esigenze di un qualsiasi studente universitario del primo anno, ma può essere proficuamente utilizzato anche in corsi di chimica delle scuole medie superiori. Il lettore attento noterà la presenza di numerose ripetizioni e richiami; essi sono dovuti alla necessità di fornire preliminari presentazioni schematiche di argomenti che, successivamente, possono essere più estesamente sviluppati. A volte, la ripetizione di un principio fondamentale è appositamente inserita per tenerlo vivo, oltre che per evitare allo studente la necessità di rompere il ritmo di lettura per tornare indietro nel testo. Altre volte la ripetizione potrebbe essere una semplice dimenticanza! *Repetita iuvant*. In chiave più ampia i primi 10 Cap (poco più di 200 pagine in un generoso carattere 14) possono essere visti come un testo condensato, ma completo di Chimica Generale. Abbiamo dedicato una breve sezione alla Chimica Inorganica disciplina, a nostro avviso, negletta e penalizzata dai recenti decreti, per mettere in evidenza gli stretti collegamenti con la Chimica Generale. Tra l'altro argomenti di ricerca di avanguardia con un forte impatto sulla nostra quotidianità, sono esposti all'interno di questa sezione (ne consigliamo la lettura anche a coloro non l'avessero espressamente inclusa nel programma). Abbiamo cercato di evidenziare come tutte le leggi fondamentali, presentate nella parte generale, siano deduzioni e generalizzazioni di esperienze e reazioni di Chimica Inorganica (o Organica). In appendice oltre a Termodinamica e Cinetica (altra grande negletta dei corsi rinnovati) abbiamo dedicato spazio ai composti di coordinazione ed al fondamentale ruolo biologico dei metalli in medicina e biologia. Questo per fornire un panorama generale del campo di influenza della chimica inorganica e per incrinare la diffusa falsa convinzione che la biochimica sia una partenogenesi della chimica organica. *Last but not list* vogliamo ringraziare tutti gli studenti che hanno contribuito con acute osservazioni a migliorare il testo, ma soprattutto coloro che, con imbarazzanti silenzi in sede di esame e reiterati sbadigli a lezione, ci hanno spinto a cercare sempre maggiore semplicità, chiarezza e vivacità nelle varie edizioni di testo e connesse lezioni.

CAPITOLO 1

LA MATERIA E LE SUE PROPRIETÀ

1.1 CHIMICA E SOSTANZE CHIMICHE

La Chimica è la Scienza che studia le proprietà della **materia** e le **trasformazioni** che in essa si realizzano per effetto delle **reazioni chimiche**. Con il termine materia si intende tutto ciò che occupa spazio in uno qualsiasi degli stati fisici: **solido, liquido e gassoso**. L'analista raccoglie informazioni sulla materia mediante analisi di **campioni** cioè di *parti rappresentative di materia*. Un campione, nel caso più generale, è un miscuglio, cioè un insieme di differenti **sostanze**. Mediante opportuni metodi di separazione è possibile separare il miscuglio nelle diverse sostanze componenti, intendendo per sostanza, *parti di materia costituite da molecole identiche*. La **molecola** rappresenta la più piccola porzione di una sostanza che ne conserva le fondamentali caratteristiche chimiche; ogni molecola è una singola unità costituita da due o più atomi legati tra loro mediante legami chimici. Molecole 'assemblate' con atomi dello stesso tipo costituiscono delle **sostanze semplici** (o **elementi**). Molecole 'assemblate' con atomi di differente tipologia costituiscono dei **composti** (o anche **sostanze composte**). L'acqua (H_2O), l'ammoniaca (NH_3), il biossido di carbonio (CO_2) ecc. sono **composti**, cioè, insiemi di molecole uguali fatte con atomi di tipo differente. Il ferro (Fe), l'argento (Ag), l'idrogeno (H_2), l'elio (He), sono **elementi** o **sostanze semplici** contengono cioè un solo tipo di atomi. Quindi H_2O , NH_3 , CO_2 sono sostanze, ma anche composti; O_2 , H_2 , Cl_2 sono **sostanze semplici** (o anche **elementi**), ma non sono composti. Non sempre è possibile distinguere unità molecolari all'interno di un composto. Nei composti ionici, ad esempio, gli ioni vanno a costituire strutture teoricamente infinite, all'interno delle quali è impossibile identificare una molecola. La formula molecolare in tal caso identifica solo i rapporti di combinazione tra i diversi atomi, non entità autonome capaci di una propria esistenza al di fuori del reticolo ionico. Elementi (sostanze semplici) e composti (sostanze composte) vengono a volte denominati **individui chimici**. Il termine **specie chimica** è simile, ma ha acquisito un significato più vasto in quanto viene esteso, oltre che a molecole, anche ad entità strutturali uguali che vengano ad assumere interesse chimico. Tutte le sostanze sono quindi specie chimiche, ma lo sono anche gli ioni, gli intermedi, gli stati di transizione, gli elettroni ecc..

GLOSSARIO DEI TERMINI CHIMICI PIU' COMUNI:

SOSTANZA = Parte di materia costituita da molecole dello stesso tipo.

MOLECOLA = La più piccola parte di una sostanza che ne conservi le caratteristiche chimiche fondamentali.

SOSTANZE SEMPLICI O ELEMENTI = Sostanze con un solo tipo di atomo.

SOSTANZE COMPOSTE O COMPOSTI = Sostanze le cui molecole sono costituite da atomi di diversa tipologia.

INDIVIDUO CHIMICO = termine alternativo (sinonimo) di sostanza.

SPECIE CHIMICA = termine generico utilizzato per indicare qualsiasi insieme di entità identiche che assumono interesse chimico.

ANALITA = specie chimica che deve essere determinata in un'analisi chimica.

1.2 PROPRIETÀ E TRASFORMAZIONI DELLE SOSTANZE

Ogni sostanza è dotata di proprietà peculiari. Colore, sapore, odore, stato fisico, sono alcune delle caratteristiche che possiamo rivelare immediatamente con i nostri sensi; una valutazione accurata delle proprietà della materia, tuttavia, necessita sempre di una adeguata strumentazione. Possiamo dividere tutte le proprietà della materia in due categorie: **chimiche e fisiche**. Sono chimiche le proprietà evidenziate dalle **trasformazioni chimiche**, processi nei quali la formazione e/o rottura di legami chimici tra gli atomi modifica la composizione e quindi le proprietà delle molecole. Le proprietà chimiche consentono ad una sostanza di 'reagire' o 'non reagire' con un'altra a seconda delle relative affinità.

Sono fisiche tutte le proprietà legate alle **trasformazioni fisiche**, trasformazioni che, non prevedendo formazione o rottura di legami chimici, lasciano sostanzialmente inalterata composizione e struttura delle molecole. Temperatura, densità, conducibilità elettrica o termica ecc., sono proprietà fisiche che possono variare nel corso di una trasformazione fisica. Tipiche trasformazioni fisiche sono i passaggi di stato (Fig 1.2.1); essi infatti non modificano la struttura delle molecole del sistema in esame.

In sintesi: *le trasformazioni chimiche, a differenza delle trasformazioni fisiche, comportano rottura di legami chimici.*

Un sistema si definisce **omogeneo** quando possiede proprietà fisiche identiche in ogni sua parte, esso può essere costituito da una sola sostanza o da un miscuglio di sostanze. In quest'ultimo caso il sistema omogeneo dà luogo a una **soluzione**. Un sistema con caratteristiche fisiche differenti nelle diverse parti, si definisce **eterogeneo**. Esso può anche essere costituito da un'unica sostanza ripartita in più fasi. *Per fase si intende una porzione omogenea di un sistema eterogeneo.* Un esempio familiare di sistema eterogeneo costituito da due fasi è quello di acqua ed olio.



Fig 1.2.1 Passaggi di stato: classici esempi di trasformazioni fisiche.

1.3 ANALISI CHIMICA - METODI FISICI DI SEPARAZIONE

L'obiettivo di ogni analisi chimica è quello di stabilire la natura (analisi qualitativa) e la composizione percentuale di un campione (analisi quantitativa).

Il primo approccio di una analisi è spesso rivolto a stabilire se il campione è costituito da una sostanza pura o da un miscuglio (detto anche miscela) di sostanze differenti.

Nel caso in cui il campione sia una miscela è opportuno procedere alla separazione ed identificazione dei singoli componenti. La separazione non deve mai alterare le strutture molecolari; deve piuttosto derivare da tecniche che utilizzino adeguatamente una proprietà fisica che quanto più possibile distingua le sostanze da separare.

Distillazione: utilizza la differente **volatilità** delle sostanze componenti una miscela omogenea liquida. Per evaporazione i liquidi più volatili possono gradualmente essere separati dalla miscela sottoposta ad ebollizione (Fig 1.3.1).

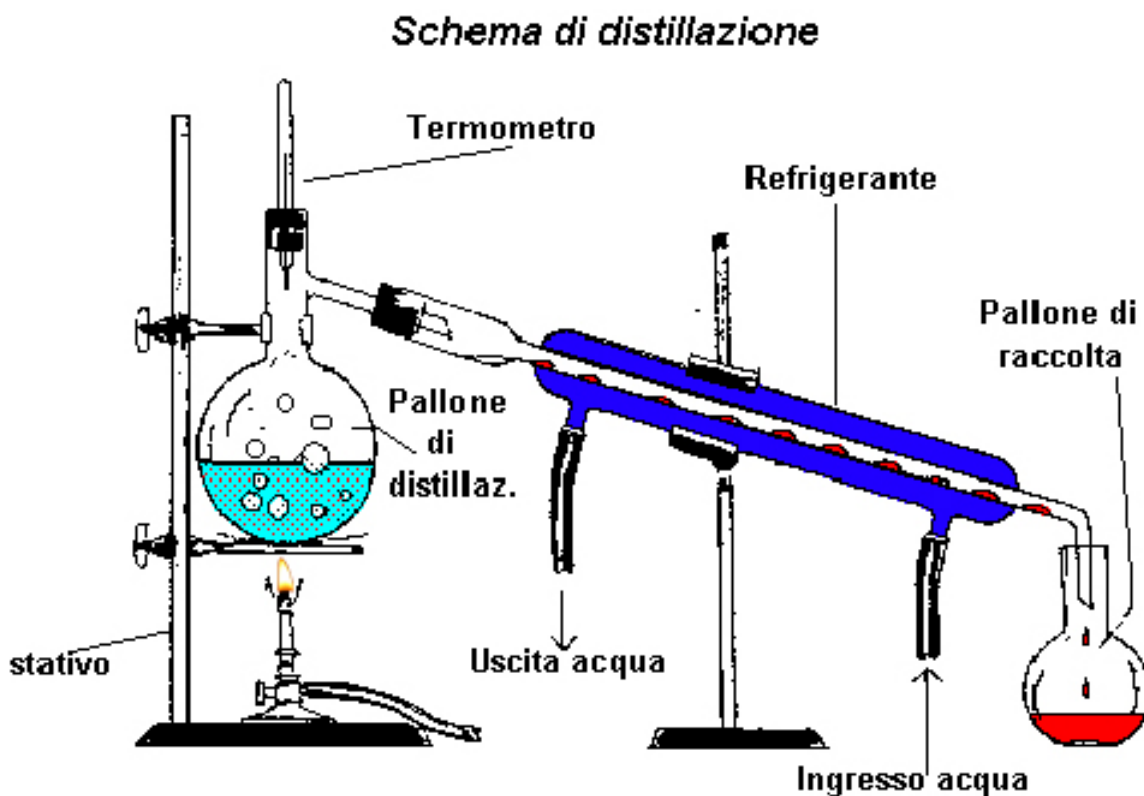


Fig 1.3.1. Apparato di distillazione.

Filtrazione: utilizza le differenti **dimensioni** degli aggregati che costituiscono una miscela eterogenea. Un filtro dotato di fori di opportune dimensioni può determinare il passaggio selettivo di un componente rispetto ad un altro.

Cristallizzazione e ricristallizzazione: utilizza la differente **solubilità** dei soluti in un solvente. La lenta evaporazione del solvente determina la cristallizzazione 'frazionata' delle sostanze in esso disciolte.

Estrazione: anch'essa utilizza la differente **solubilità** di vari componenti di una miscela. Facciamo un'estrazione solido-liquido per preparare un tè o un caffè:

l'acqua calda estrae dalle polveri i caratteristici componenti delle bevande. Importanti applicazioni industriali di questa tecnica sono la decaffeinazione dei chicchi di caffè mediante CO₂ supercritica, o l'isolamento di principi farmacologici dalle piante che li producono (§6.5). In laboratorio ci si avvale spesso di estrazioni liquido-liquido che permettono di ripartire un soluto tra due solventi liquidi non miscibili in proporzione alle relative solubilità (trasferimento di un soluto da un solvente ad un altro in cui è più solubile). In accordo alla **equazione di Nernst**, un soluto, ad una determinata temperatura, si ripartisce tra due solventi non miscibili A e B, secondo un rapporto costante definito 'coefficiente di ripartizione':

$$K_{(r)} = S_A / S_B; \text{ (equazione di Nernst)} \quad (1.2.1)$$

$K_{(r)}$ = coefficiente (o costante) di ripartizione; S_A = solubilità del soluto nel liquido A; S_B = solubilità del soluto nel liquido B non miscibile con A.

Nelle estrazioni liquido-liquido uno dei due solventi non miscibili è molto spesso l'acqua, il secondo un solvente organico non miscibile con l'acqua come etere etilico, cloroformio o benzene. La separazione dei componenti di una miscela viene eseguita in speciali imbuti detti separatori (Fig 1.3.2). I due liquidi immiscibili vengono sbattuti vigorosamente all'interno dell'imbuto sino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio. I soluti polari si concentrano nel solvente polare, gli apolari nel solvente organico. I liquidi immiscibili danno luogo a due fasi, la più densa al fondo, sopra la meno densa; la separazione può agevolmente essere realizzata raccogliendo, mediante opportuna regolazione del rubinetto al fondo, la soluzione più densa in un recipiente distinto. L'estrazione viene in genere ripetuta più volte con piccole porzioni di solvente estraente 'fresco' per incrementare la resa. Dalle varie frazioni unificate i componenti estratti sono ottenuti per evaporazione del solvente.

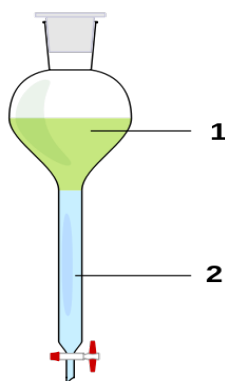


Fig 1.3.2 Imbuto separatore per estrazioni liquido-liquido.

La ripartizione secondo solubilità tra solventi non miscibili interpreta il fondamentale fenomeno della 'bioamplificazione' (E.1) per cui inquinanti ambientali lipofili (pesticidi, erbicidi, metil-mercurio, ecc.), si concentrano, a causa della loro maggiore solubilità nei tessuti grassi, negli animali ai livelli più alti della piramide alimentare.

Centrifugazione: utilizza la differente **densità** dei componenti una miscela eterogenea (o anche a volte omogenea come nella separazione dei gas $^{235}\text{UF}_6$ da $^{238}\text{UF}_6$ che è alla base dei processi di ‘arricchimento’ di ^{235}U). La rapida rotazione all’interno di una centrifuga causerà la separazione dei componenti sul fondo di una speciale provetta in ordine di densità decrescente a partire dal fondo.

Cromatografia: utilizza l’**adsorbimento selettivo o affinità** che alcune molecole presentano nei confronti di speciali substrati. Lo schema classico prevede una fase mobile che funge da trasportatore (*carrier*) in quanto trascina con sé le sostanze in essa disciolte ed una fase fissa che provvede a bloccarle selettivamente. Nella versione più comune la separazione avviene in colonne impaccate con materiale solido (la fase fissa) attraversate da una soluzione (fase mobile). Equilibri di scambio dinamici determinano una distribuzione delle sostanze sciolte in soluzione tra fase mobile e fase fissa. Le sostanze, adsorbite sul supporto fisso, vengono trattenute per tempi che risultano proporzionali all’entità delle interazioni. Dal fondo della colonna ogni componente verrà ‘eluito’ separatamente dopo un tempo (caratteristico di ogni sostanza per una specifica colonna) detto di ‘ritenzione’ (Fig. 1.3.3). Esistono innumerevoli tecniche cromatografiche che possono essere catalogate in tre fondamentali gruppi: cromatografia liquida (LC) caratterizzata da una fase liquida mobile (eluente + eluiti) ed una stazionaria solida; gascromatografia (GC) fase mobile gassosa comprensiva di eluente ed eluiti e fase fissa solida; cromatografia a fluido supercritico (SFC) nella quale la fase mobile eluente è un fluido supercritico. Quest’ultima tecnica può assumere caratteri comuni a cromatografia ed estrazione. I fluidi supercritici più frequentemente utilizzati per pervenire alla separazione di componenti sono CO_2 e, più recentemente, H_2O (§9.4).

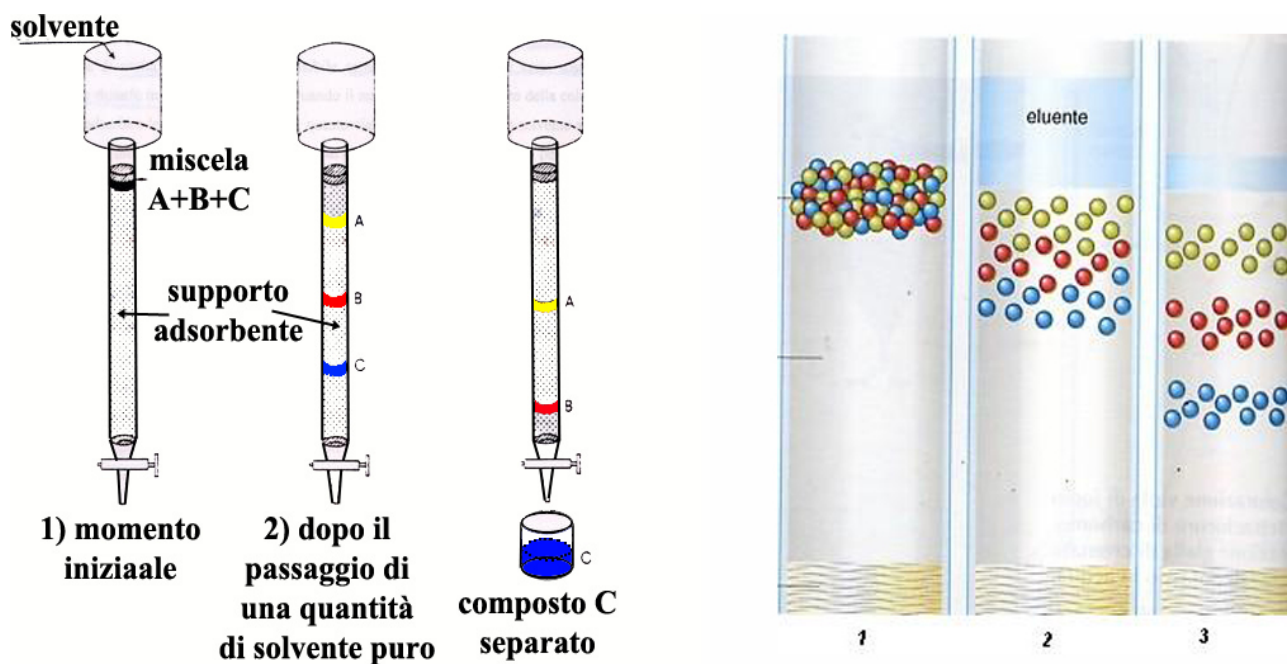


Fig 1.3.3. Rappresentazione di colonne cromatografiche (LC) per la separazione di sostanze.

1.4 LE LEGGI FONDAMENTALI DELLA CHIMICA (LAVOISIER, PROUST E DALTON)

Lavoisier fu il primo chimico della storia che utilizzò il metodo scientifico galileiano. Egli, mediante una sistematica analisi ponderale (uso della bilancia), riuscì a dimostrare che *‘in un sistema chiuso la quantità di materia presente alla fine di una reazione chimica è identica a quella che era presente all’inizio’*. Lavoisier espose chiaramente il **principio di conservazione della massa** nel suo *‘Traité Elementaire de Chimie’*. Il testo, pubblicato a Parigi nel 1789, può essere considerato il primo vero libro di chimica. Dietro l’impulso dello scienziato francese, a cavallo del 1800 furono realizzate alcune importanti esperienze i cui risultati sono alla base di quelle che vengono oggi denominate le **leggi fondamentali della chimica**. Il mescolamento di due differenti sostanze può dar luogo ad esiti differenti. Se esse ‘reagiscono’ (trasformazione chimica) si forma un nuovo composto (o più), le cui proprietà sono del tutto differenti da quelle delle sostanze originarie. Nel nuovo composto, la percentuale degli elementi componenti, è sempre costante indipendentemente dal rapporto di combinazione. Ad esempio se facciamo reagire H_2 ed O_2 (gassosi), otteniamo, con grande sviluppo di energia, il composto H_2O , liquido con proprietà completamente differenti dai reagenti. Il prodotto H_2O risulterà sempre costituito dall’ 89% in peso di O e dall’11% di H a prescindere dai rapporti di combinazione dei reagenti. Se invece mescoliamo due sostanze che non reagiscono, diamo luogo ad un miscuglio la cui composizione percentuale e le cui proprietà scaturiscono dalla semplice combinazione delle sostanze originarie e pertanto variano gradualmente al variare della percentuale dei componenti. Per rifarci all’esempio precedente il mescolamento di H_2 ed O_2 (gassosi) a temperatura ambiente ed in assenza di catalizzatori, dà luogo ad una reazione estremamente lenta, al punto da poter considerare con ottima approssimazione che la reazione chimica tra i due elementi in queste condizioni sperimentali non abbia luogo ed il processo corrisponda al mero mescolamento fisico delle due sostanze. Esso dà luogo alla formazione di miscele gassose omogenee con caratteristiche fisiche (dipendenti dalla composizione percentuale) intermedie tra i due componenti puri. I mescolamenti ‘con reazione chimica’ sono in genere accompagnati da forte sviluppo di calore, quelli ‘senza reazione chimica’ causano variazioni termiche deboli o nulle. Lo sviluppo di calore spesso è l’aspetto più evidente di una trasformazione chimica, ma segni altrettanto percepibili possono pervenire da variazioni di proprietà fisiche ‘sensoriali’ quali il colore, l’odore e il sapore (la buona cucina è il provvidenziale esito di trasformazioni chimiche!).

Osservazioni di questo tipo sono alla base della **legge della composizione costante** enunciata da **Proust**:

“Un composto è un prodotto privilegiato al quale la natura ha attribuito una composizione costante”. Proust (1799).

Il ‘prodotto privilegiato’ è l’esito della trasformazione chimica di reagenti in ‘composti’, entità molecolari caratterizzate da un ben preciso rapporto atomico (...anche se Proust non lo sapeva ancora) e quindi da % dei vari elementi costanti.

La **teoria atomica di Dalton** (1803), è senza dubbio la più importante tra le leggi fondamentali della chimica; essa può essere considerata pilastro e presupposto di ogni ragionamento chimico moderno. A ben guardare, le altre leggi fondamentali sono corollari della teoria atomica, se consideriamo ogni sostanza come l’insieme di particelle tutte uguali (le molecole) formate dall’aggregazione di un numero fisso di atomi. Pur essendo i contenuti della teoria patrimonio largamente acquisito per qualsiasi studente di scuola media superiore, ne riassumiamo i concetti fondamentali:

*Tutta la materia è composta da particelle estremamente piccole ed indivisibili per questo denominate ‘**atomi**’.*

Gli atomi di uno stesso elemento sono identici, gli atomi di elementi diversi si distinguono per la loro massa.

Nel corso delle reazioni chimiche gli atomi non sono creati né distrutti.

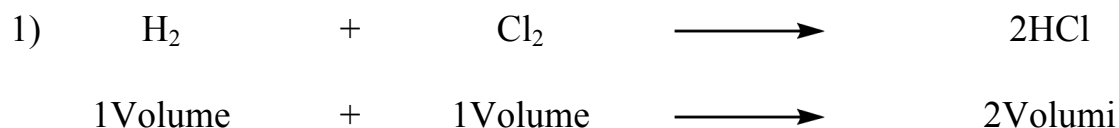
Per formare un determinato composto gli atomi si combinano tra loro in rapporto di numeri interi e fissi.

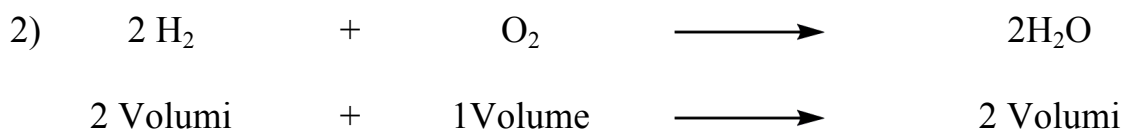
Lo stesso **Dalton** (1808) enunciò, dopo la teoria atomica, un’altra fondamentale legge della chimica, nota come **legge delle proporzioni multiple**, che può essere così enunciata:

Quando due elementi si combinano tra loro per dar luogo a composti differenti, la medesima massa del primo elemento si combina con masse del secondo che stanno tra loro in rapporto di numeri interi generalmente semplici.

Un esempio è utile per illustrare questa legge. Idrogeno ed ossigeno possono dar luogo ai composti H_2O_2 (perossido di idrogeno) ed H_2O . La medesima quantità di idrogeno, per esempio 2 g, si combina rispettivamente con **32 g di ossigeno** per formare 34 g di H_2O_2 , e con **16 g di ossigeno** per formare 18 g di H_2O . Le masse del secondo elemento (ossigeno) che si combinano con la medesima massa del primo elemento (2 g di idrogeno) per formare rispettivamente perossido di idrogeno ed acqua, stanno quindi tra loro in rapporto di 32 g a 16 g, ovvero **2** (numero intero piccolo).

Possiamo annoverare, tra le fondamentali, anche **la legge di Gay-Lussac (1808)** detta anche ‘legge dei volumi di combinazione’: “*I volumi di gas che reagiscono e che vengono formati in una reazione chimica, stanno tra loro in rapporto di numeri interi razionali e semplici*”. Esempi di questa legge sono:





Sulla base della legge che Avogadro aveva appena enunciato (volumi uguali di gas diversi contengono ugual n° di particelle), Gay Lussac suggerì che le reazioni fossero l'esito della combinazione di coppie di particelle elementari. La legge tardò ad essere compresa ed accettata perché le particelle elementari interagenti non possono essere, in accordo ai risultati, atomi isolati. Se gli elementi fossero atomi singoli il rapporto di combinazione della reazione tra H e Cl per dare HCl (reazione 1) avrebbe dovuto essere (legge dei volumi) 1:1:1 e non 1:1:2 come indicavano i risultati sperimentali. Per la formazione dell'acqua (reazione 2), cui era attribuita la formula OH, la reazione atomica: $\text{H} + \text{O} = \text{OH}$ avrebbe dovuto determinare di nuovo un rapporto in volumi di 1:1:1 invece del valore di 2:1:2 sperimentalmente verificato. Avogadro aveva intuito che i risultati sperimentali potevano essere solo interpretati da reazioni tra molecole biatomiche omonucleari, ma questa teoria fu fortemente osteggiata da Dalton, scienziato egemone dell'epoca, che vedeva nelle aggregazioni molecolari di atomi identici (particelle fondamentali non atomiche) una minaccia per la sua teoria. Fu necessario attendere il 1860 perché l'esistenza di elementi sotto forma di molecole biatomiche (o più in generale poliatomiche) venisse accettata. Buona parte del merito di questo storico passaggio va ad un chimico siciliano, Cannizzaro, che comunicò al Congresso di Karlsruhe del 1860 i valori di masse atomiche e molecolari di molti degli elementi allora conosciuti. I risultati di Cannizzaro ebbero un'eco anche più importante perché sulla base di quei numeri Mendeleiev verificò l'esistenza della periodicità delle proprietà chimiche degli elementi e produsse, pochi anni dopo il Congresso, la prima bozza del Sistema Periodico.

Definizioni da ricordare:

Trasformazioni Chimiche = Trasformazioni che comportano formazione o rottura di legame.

Trasformazioni Fisiche = Trasformazioni che non determinano formazione o rottura di legami chimici.

Sistemi omogenei = Sistemi le cui proprietà sono identiche in ogni parte.

Sistemi eterogenei = Sistemi che presentano regioni in cui le proprietà fisiche sono distinte.

Fase = parte omogenea di un sistema eterogeneo.

Leggi fondamentali della chimica: 1) Lavoisier (conservazione della massa); 2) Dalton (teoria atomica); 3) Proust (proporzioni multiple); 4) Gay-Lussac (legge dei volumi).

1.5 SCARICHE NEI GAS RAREFATTI

Nella seconda parte del XIX secolo si studiava attentamente il fenomeno delle scariche elettriche all'interno di gas rarefatti. Queste esperienze possono essere riassunte da quella mediante la quale **Thomson** suggerì l'esistenza di particelle con carica negativa come costituenti di tutti gli atomi (elettroni). In un tipico esperimento un catodo e un anodo venivano sistemati all'interno di un tubo di vetro. Mediante una pompa da vuoto il tubo era svuotato di aria, riempito di H_2 quindi nuovamente sottoposto al vuoto per ottenere all'interno le condizioni di gas idrogeno rarefatto. Si provvedeva quindi a collegare gli elettrodi con un generatore per creare una differenza di potenziale (*ddp*). Solo quando la *ddp* raggiungeva un valore di "soglia" (non prima!), si notava passaggio di corrente, attribuito, a particelle elettriche di carica negativa che, sotto l'effetto della alta *ddp*, abbandonavano il catodo (-) per raggiungere l'anodo (+).

Queste particelle, definite **raggi catodici**, sono fasci di elettroni. Per valori di *ddp* sufficientemente elevati, si notava anche una luminosità che partiva dall'anodo e si estendeva verso il catodo. Questa luminosità è interpretabile sulla base di una eccitazione elettronica prodotta da collisioni di elettroni veloci con molecole di gas rarefatto. **Thomson** realizzò, successivamente, una analoga esperienza utilizzando un **anodo forato**. I raggi catodici, dopo aver attraversato i fori dell'anodo forato, erano sottoposti ad un nuovo campo elettrico generato da armature di un condensatore. I raggi catodici, deviando dalla traiettoria rettilinea, mostravano il carattere di particelle con carica negativa (Fig 1.5.1). Thomson riuscì a calcolare, da questa esperienza, il rapporto q/m (carica/massa) dell'elettrone.

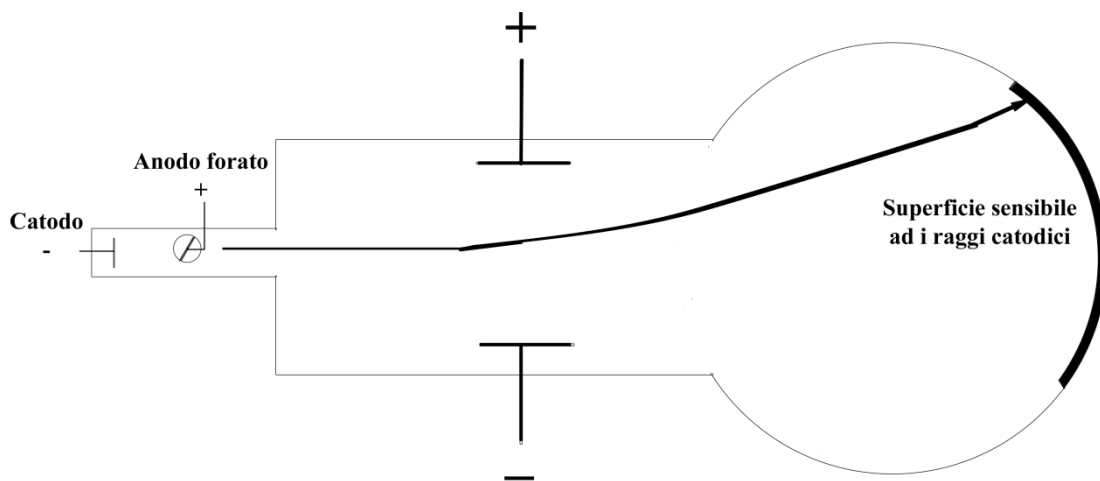


Fig 1.5.1 Tubo catodico di J. J. Thomson

La stessa esperienza condotta con un **catodo forato** (Fig 1.5.2) dimostra che all'interno del tubo esistono anche **fasci di particelle cariche positive** che si muovono verso il catodo. Anche queste particelle, selezionate mediante il catodo

forato, possono essere deviate da un campo elettrico, naturalmente in senso opposto rispetto agli elettroni. Questi nuovi fasci furono definiti **raggi canale**.

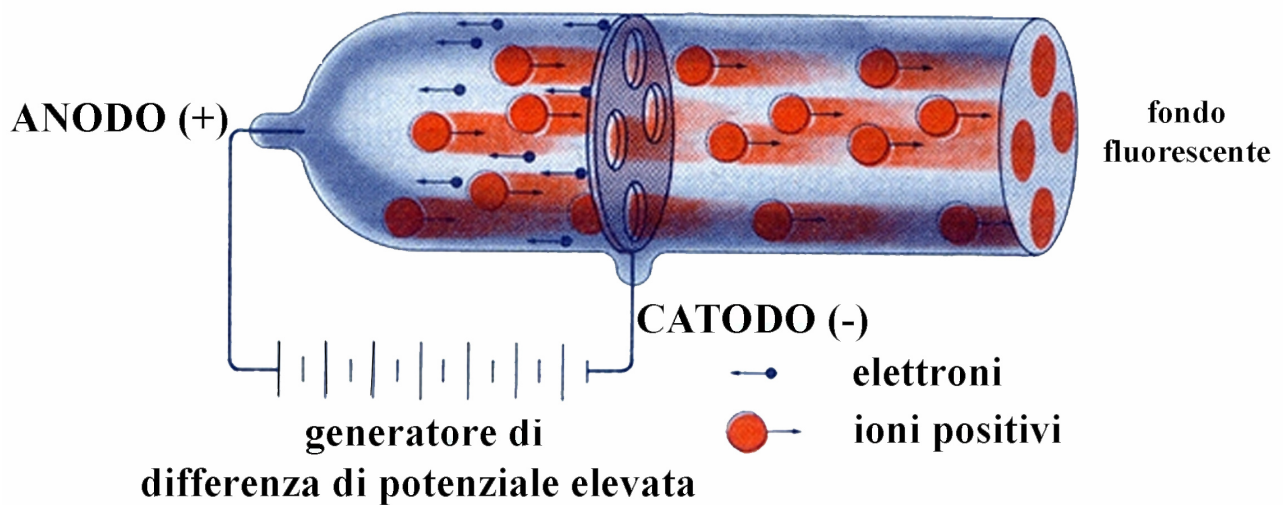


Fig 1.5.2 Tubo modificato da Goldstein con catodo forato per la rilevazione dei raggi canale

Mentre il rapporto q/m dei raggi catodici è sempre identico, indipendentemente dal materiale costituente gli elettrodi e dal gas introdotto nel tubo, il medesimo rapporto per i raggi canale dipende dal tipo di gas presente nel tubo durante la scarica elettrica. I raggi canale sono atomi di gas privati di elettroni (ionizzati) dall'impatto con i raggi catodici veloci (questi ultimi sono i principali responsabili della conduzione elettrica all'interno del tubo). Queste esperienze inequivocabilmente dimostrano che gli atomi piuttosto che entità uniche ed indivisibili, sono strutture complesse di particelle più piccole (sub-particelle) le cui opposte cariche rendono l'atomo complessivamente neutro.

1.6 STRUTTURA DELLA MATERIA

L'atomo è grossolanamente rappresentabile come una sfera di dimensioni ridotte ($\approx 10^{-10}$ m di raggio), con un piccolissimo nucleo (raggio $\approx 10^{-14}$ - 10^{-15} m) costituito da protoni e neutroni (i **nucleoni**), circondato da elettroni che si distribuiscono in gusci. Nel nucleo è concentrata la massa e la carica positiva dell'atomo; la sua densità di massa m/V è infatti di circa 250 milioni di tonnellate/cm³, mentre la densità di carica q/V è di circa 3×10^{19} coulomb/cm³ (!). Gli elettroni del mantello (guscio) bilanciano la carica positiva del nucleo; la loro massa tuttavia è del tutto trascurabile rispetto a quella dei nucleoni (Tab 3.1.1). Tra i gusci elettronici (10^4 - 10^5 volte più grandi del

$$R_A : R_N = 10^4$$

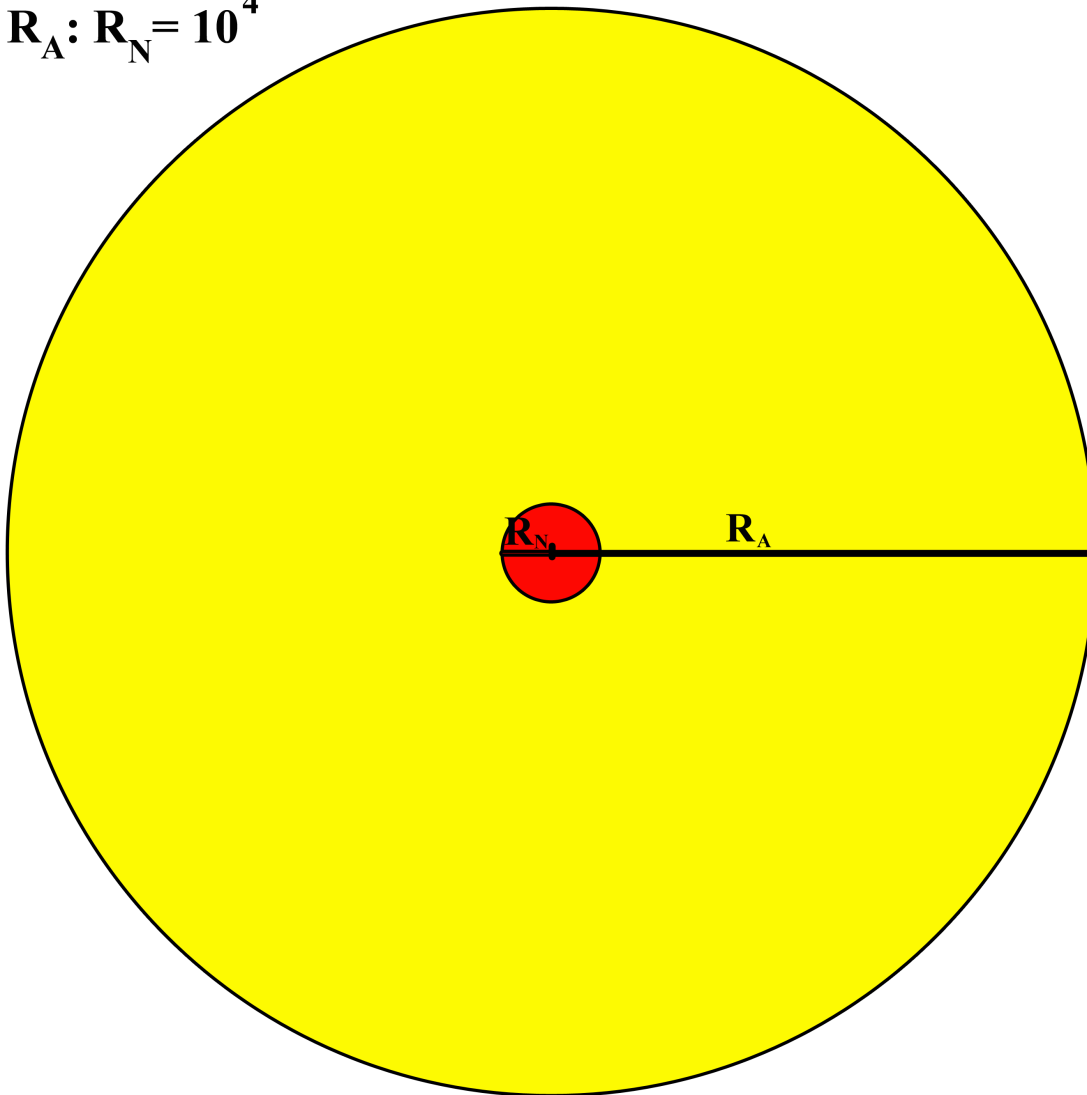


Fig 1.6.1 Rappresentazione non in scala della struttura di un atomo. Lo spazio in giallo tra nucleo e guscio elettronico è vuoto.

nucleo), ed il nucleo non vi è nulla per cui, al contrario di quello che ci appare, la materia è sostanzialmente vuota (Fig 1.6.1). Le differenze tra un atomo ed un altro sono solo di natura quantitativa; si è a lungo pensato che tutti gli atomi, e quindi

anche tutta la materia, fossero costituiti da un ristretto numero di **particelle fondamentali (o elementari)**. Per particelle fondamentali si intendono quelle particelle che non possono essere scomposte in entità più semplici. La ricerca di queste particelle è un tema “caldo” della fisica nucleare: gli ultimi progressi ottenuti mediante gli acceleratori hanno permesso di “guardare” all’interno del nucleo, scoprendo in esso un numero molto grande di particelle differenti. Le prime ad essere rilevate furono il protone (1920, Rutherford) ed il neutrone (1932, Chadwick). Il protone possiede una carica positiva pari ad e^+ ed una massa di 1,008 uma; il neutrone ha carica nulla e massa 1,009 uma, cioè solo lievissimamente maggiore del protone. Per un breve periodo i fisici hanno creduto che tutti gli atomi potessero essere “costruiti” usando come unici “mattoncini” tre particelle fondamentali: i protoni, i neutroni e gli elettroni. La situazione reale è molto più complessa: le particelle scoperte nel nucleo sono più di 250 (troppe per essere fondamentali). Inoltre mentre l’elettrone potrebbe effettivamente essere una particella fondamentale (non più scomponibile), *protone e neutrone non lo sono* perché è stato dimostrato che a loro volta sono composti da particelle più piccole di vario tipo dette **quarks**. Queste subparticelle sono contraddistinte da 6 differenti ‘sapori’; specifiche combinazioni di quarks generano, oltre a protoni e neutroni, centinaia di altre particelle denominate **adroni** che affollano e complicano la struttura del nucleo. Un’interessante caratteristica dei quarks è che la loro energia di legame all’interno dell’adrone aumenta con la distanza; la loro separazione richiederebbe un’energia infinita, essi pertanto non possono essere isolati. Altre 6 possibili candidati al ruolo di particelle elementari sono i **leptoni**, distinti dagli adroni perché non soggetti all’interazione nucleare forte (§1.7). Il leptone più famoso è l’**elettrone**, gli altri sono: **neutrino elettronico, muone, neutrino muonico, tau, neutrino tau**. Naturalmente ad ognuna di queste 12 possibili particelle fondamentali corrisponde la rispettiva antiparticella. Ma da questo elenco non possiamo certo escludere la particella di Higs (‘particella di Dio’ per i credenti, ‘particella Dio’ per i non credenti) che è quella che permette a tutte le altre di avere massa. Prevista dal ‘Modello standard’ ed essenziale al suo sviluppo è stata a lungo ‘braccata’ e solo di recente ‘catturata’ al CERN grazie al Large Hadron Collider (LHC) il grande acceleratore capace di far scontrare adroni con velocità molto, molto vicine a quelle della luce. Ma non è affatto detto che la ricerca delle particelle fondamentali finisca qui e soprattutto non è detto che parlare di particelle elementari abbia un senso quando si indaga sull’infinitamente piccolo. Il risultato della collisione di particelle non sempre determina la loro scomposizione in entità più piccole, ma genera a volte nuove particelle di massa maggiore per effetto della trasformazione in massa dell’energia cinetica delle particelle collidenti (la particella di Higs, generata dallo scontro tra protoni, ha una massa di 124,5 uma). Studi recenti inoltre dimostrano che il protone visto da un fotone poco energetico (bassa risoluzione) appare costituito da 3 quarks, sondato da fotoni altamente energetici (alta risoluzione) appare costituito da una miriade di quarks, antiquarks e gluoni puntiformi (*Asimmetrie*, **16**, 12-14, **2014**). I quarks quindi mostrano da vicino una struttura interna costituita da innumerevoli particelle. Secondo la teoria dei campi la forza tra particelle non è altro che l’effetto macroscopico dello scambio di

sub-particelle appartenenti alla loro struttura interna (§1.7), in assenza di questa non può esistere alcuna interazione. Dice Chew “*una vera particella elementare, completamente priva di struttura interna, non sarebbe soggetta ad alcuna forza che possa permetterci di rivelarne l’esistenza. Il fatto di sapere che una particella esiste ci fa pensare che essa abbia una struttura interna*” G.F. Chew, in ‘*The Great Ideas Today*, W.Benton, Chicago 1974, p.99’. Il concetto stesso di particella elementare, a livello subnucleare, si sgretola. Il nostro universo, più che un gigantesco LEGO assemblato con una manciata di immutabili particelle fondamentali, sembra essere il risultato di innumerevoli interazioni tra particelle che incessantemente compaiono e scompaiono: in questo quadro di mutevolezza un ruolo fondamentale è svolto dall’osservatore, che per studiare un fenomeno, deve stabilire con esso interazioni che inevitabilmente ed imprevedibilmente lo modificano (leggi ‘*Il tao della fisica*’, F. Capra, Milano, 1989, Ed. Adelphi). La nostra conoscenza scientifica è sempre espressa da ‘modelli’ (teorie) che rappresentano, ma non sono la realtà. Ogni nostro modello ha la necessità di trascurare un gran numero di dettagli non essenziali per l’analisi di uno specifico problema. Questo si traduce nel fatto che ogni teoria è valida solo all’interno di un determinato contesto, la nostra conoscenza costituisce sempre una mappa, mai un territorio. **Mentre su scala subnucleare il concetto di particella elementare perde consistenza, su scala atomica (quella dei fenomeni chimici) il modello del protone e del neutrone particelle fondamentali interne al nucleo, e dell’elettrone particella fondamentale esterna al nucleo resta perfettamente valido.** Possiamo pensare di ‘costruire’ gli atomi utilizzando queste tre particelle e passare dal più semplice idrogeno (H) con un solo protone, all’atomo con 2 protoni (He), 3 protoni (Li), 4 protoni (Be), sino all’atomo di uranio (U) con 92 protoni. Naturalmente, essendo gli atomi neutri, ad ogni protone del nucleo dovrà corrispondere un elettrone con carica opposta nel mantello. Inoltre nei nuclei sono presenti neutroni, particelle neutre indispensabili per incrementarne la stabilità. Per gli atomi più piccoli il numero ‘preferito’ di neutroni è all’incirca pari a quello dei protoni, ma le regole che governano la composizione dei nuclei, e con essa il numero di neutroni che rende i nuclei più stabili, sono solo approssimativamente conosciute. Per gli atomi più grossi i neutroni necessari per conferire al nucleo maggiore stabilità e quindi una vita più lunga, sopravanzano i protoni sino a sfiorare un rapporto di $3n:2p$ (Cap 13). All’inizio del ‘900, l’isolamento dall’aria dell’argon, dimostrò che il nuovo gas nobile, pur presentando la stessa massa ($PA\ 40$) del calcio (**isobari**), ha caratteristiche del tutto differenti. Oltre ad Ar e Ca, anche altri elementi non trovano corretta collocazione nella Tavola se sistemati sulla base dei rispettivi valori di massa. Al tempo Moseley, brillantissimo allievo di Rutherford, studiava la radiazione di emissione di catodi metallici sottoposti a bombardamento con elettroni veloci (1913). Il bombardamento causa l’estrazione di elettroni di strati interni, immediatamente rimpiazzati da elettroni più esterni che, nel passaggio, emettono raggi X. Mosely elaborò una relazione matematica empirica che mette in relazione la frequenza della radiazione emessa dagli atomi con la rispettiva carica nucleare. Misure di frequenza delle radiazioni emesse da materiali bombardati permisero di identificare un gran numero di nuovi elementi (molti di essi appartenenti alle terre

rare), che potevano essere contemporaneamente riconosciuti e caratterizzati all'interno dei minerali di appartenenza, senza una preliminare separazione. Tanti posti vuoti della Tavola vennero riempiti rendendo evidente che la posizione di ciascun elemento, e quindi le rispettive proprietà periodiche, dipendono dalla carica nucleare (numero atomico), non dalla massa come aveva suggerito Mendeleiev. Si scoprì anche, qualche anno più tardi, che una stessa casella della Tavola ospita nuclei diversi, **isotopi**, dotati di identica carica, ma di massa differente (§2.1).

LETTURA. Mendeleiev, Meyer, Moseley: differente fortuna di 3 geni.

Mendeleiev, scienziato sommo, deve parte del suo successo e della sua fama ad una singolare 'fortuna'. All'origine della straordinaria Tavola c'è la casuale (non doveva andarci) partecipazione al Convegno di Karlsruhe del 1860, nel corso del quale Cannizzaro comunicò i valori di massa atomica di un gran numero degli elementi al tempo noti. Su quei numeri Mendeleiev lavorò freneticamente sino a comporre, 8 anni più tardi, il primo abbozzo della Tavola (molto differente dall'attuale!). Il suo lavoro non era molto dissimile da quello del contemporaneo Meyer, scienziato tedesco oggi quasi dimenticato. Eppure il lavoro di Meyer, basato sulla periodicità di proprietà fisiche anziché chimiche, fu pubblicato nel 1864, 4-5 anni prima di quello di Mendeleiev. A fare la differenza, oltre alla grande opera di divulgazione dei risultati, contribuì molto la stupefacente esattezza di alcune famose 'previsioni' del russo siberiano, prima fra tutte quella di numerosi elementi descritti nel dettaglio delle loro caratteristiche chimico-fisiche, prima di essere riconosciuti. Sotto al silicio e all'alluminio, ad esempio, Mendeleiev sistemò rispettivamente ekasilicio (eka = dopo) ed ekaalluminio, elementi non ancora conosciuti, per i quali prevede proprietà chimiche e fisiche molto simili a quelle di germanio e gallio scoperti qualche anno più tardi. Ma pochi sanno che circa il 50% delle previsioni di Mendeleiev risultarono errate; ad esempio quella che fosse la massa, non la carica nucleare, a determinare la periodicità degli elementi. Altre, meno note, clamorose previsioni errate sono gli elementi più leggeri dell'idrogeno ed un nuovo elemento, il Coronio, nella corona del sole. Ci si accorse degli errori più tardi quando Mendeleiev era ormai diventato per tutti e per sempre il Grande Ordinatore degli elementi: Tabella Periodica a Lui intestata, errori dimenticati! Ben diversa fortuna toccò a Moseley l'allievo di Rutherford che individuò nella carica nucleare il parametro ordinatore della Tavola. Alla sua equazione dobbiamo la scoperta di un gran numero di nuovi elementi che hanno permesso di riempire molte caselle vuote del Sistema Periodico. Scartato alla visita di leva, Moseley si arruolò come volontario nonostante le avverse raccomandazioni dei maestri Rutherford e Bohr. Morì sul campo di battaglia di Gallipoli a soli 27 anni in un selvaggio scontro all'arma bianca combattuto casa per casa (1915). Il suo contributo scientifico, pur limitato a poco più di 3 anni di attività, è stato determinante per lo sviluppo del modello atomico. E' molto probabile che, se non fosse prematuramente morto, sarebbe stato insignito del premio Nobel. La Grande Guerra ci ha privato, tra tanto altro, del contributo di uno degli scienziati più brillanti del XX secolo.

1.7 FORZE ED ENERGIA

Forze della natura

Tutti noi sperimentiamo giornalmente una enorme varietà di forze differenti: muscolari, motori di vario genere, pressioni o squilibri pressori, terremoti, maree, movimenti galattici, stellari e planetari, ecc.. Nonostante l'apparente varietà tutte queste forze possono essere ricondotte a due fondamentali:

- 1) GRAVITAZIONALE (I.NEWTON) : (modulo del vettore) $F = G m_1 \cdot m_2 / r^2$;
- 2) ELETTRICA (C. A. de COULOMB) : (modulo del vettore) $F = k q_1 \cdot q_2 / r^2$.

Queste due forze a lungo raggio da sole, tuttavia, non potrebbero mai giustificare l'esistenza e la stabilità di nuclei che addensano un gran n° di cariche positive in spazi oltremodo ridotti. La loro interpretazione richiede l'esistenza di interazioni che sfuggono alla nostra diretta osservazione perché producono effetti all'interno di un raggio di azione estremamente ridotto (10^{-15} m – 10^{-18} m). Alle forze che regolano le interazioni dei corpi su scala macroscopica pertanto dobbiamo aggiungerne due che hanno effetti solo all'interno dei nuclei (a corto raggio):

- 3) NUCLEARE FORTE (mediatore gluone 140 MeV); raggio di azione $\approx 10^{-16}$ m;
- 4) NUCLEARE DEBOLE (mediatore weakon 82 GeV); raggio di azione $\approx 10^{-18}$ m.

All'interno del nucleo queste forze di attrazione sono all'incirca 100 volte più forti della repulsione elettrostatica tra le cariche positive. Protoni e neutroni (nucleoni) possiedono da liberi una massa maggiore di quella che mostrano all'interno dei nuclei. Ciò significa che nel processo di formazione dei nuclei una parte della loro massa si trasforma in energia di legame. La scomposizione del nucleo nei costituenti comporterebbe un apporto di energia pari alla energia di legame fra i nucleoni e quindi al difetto di massa. Anche il legame chimico determina un analogo difetto di massa, ma le energie di legame sono di gran lunga minori e la variazione di massa pressochè impercettibile.

Secondo il cosiddetto 'MODELLO STANDARD' le interazioni sono descritte dallo scambio di una o più 'particelle mediatrici' di forza: tali particelle vengono emesse da una ed assorbite dall'altra entità interagente. La forza deriva dal fatto che la particella mediatrice, fortemente attratta (o respinta) da entrambi i corpi li legghi (o li allontani) per effetto di continui rapidissimi scambi. Le forze elettriche e gravitazionali, mediate rispettivamente da fotoni e gravitoni di massa 0, hanno un raggio di azione infinito. Le interazioni nucleari forti mediate da gluoni e le nucleari deboli mediate da weakon (W^0 , Z^+ e Z^-), sono forze a corto raggio ($\approx 10^{-16}$ e 10^{-18} m, rispettivamente). I raggi d'azione delle 4 forze fondamentali sono inversamente proporzionali alla massa delle particelle mediatrici (§3.5). Il modello delle quattro forze costituisce di per sè

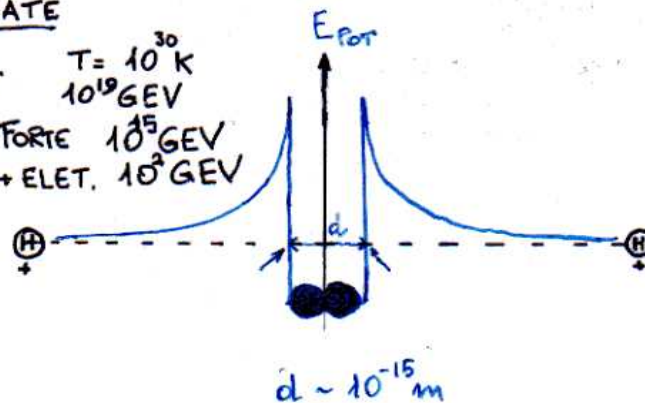
un'importante esemplificazione della enorme varietà di forze del nostro universo, tuttavia esistono numerose evidenze che ulteriori unificazioni sono possibili. E' stato dimostrato, ad esempio, che per energie dell'ordine dei 100 GeV la forza elettromagnetica e quella nucleare debole si presentano come un'unica interazione detta elettrodebole. Ad energie più alte è probabile che abbiano luogo ulteriori unificazioni. Il grande obiettivo della Fisica teorica è quello di integrare tutte le forze in una unica fondamentale interazione. Secondo la Teoria della Grande Unificazione (GUT), l'Universo manifestava sino a 10^{-45} s di vita un'unica interazione; con il progressivo diminuire di temperatura e densità, la forza di gravità per prima si è staccata dalle altre; dopo circa 10^{-35} s le quattro forze risultavano tutte distinte.

FORZE DELLA NATURA

1) GRAVITAZIONALE	QUANTO MEDIATORE	MASSA Q. M	RAGGIO D'AZIONE
$F = G \frac{m_1 \times m_2}{r^2}$	GRAVITONE	0	∞
SULLA TERRA $F = mg$			
		$E_{pot} = mgh$	
2) ELETTRICA	FOTONE	MASSA	RAGGIO D'AZIONE
$F = K \frac{q_1 q_2}{r^2}$		0	∞
$E_{pot} = - \frac{K q_1 q_2}{r}$	PER IL PROTONE	$E_{pot} = - \frac{K e^2}{r}$	$(F = \frac{K e^2}{r^2})$
3) INTERAZIONE NUCLEARE FORTE	π GLUONI TIONI	MASSA 140 MeV	RAGGIO D'AZIONE 10^{-15} m
4) INTERAZIONE NUCLEARE DEBOLE	BOSONI W	MASSA 82 GeV	RAGGIO D'AZIONE $< 10^{-15}$ m

t=0 UNIFICATE

10^{-33} s GRAV. $T = 10^{30}$ K
 10^{19} GEV
 NUCL. FORTE 10^{15} GEV
 NUCL. DEB. + ELET. 10^2 GEV



Energia

Il concetto di **energia** è certamente quello più utile ed importante di ogni disciplina scientifica. Strettamente legato al concetto di energia è quello di **lavoro** che può essere visto come uno dei modi in cui l'energia si può trasferire da un sistema ad un altro (§5.1). Nel corso della storia si sono sviluppate concezioni intuitive di lavoro ed energia tali che idee e definizioni del profano sono sostanzialmente molto vicine a quelle che potrebbe fornire un fisico.

Un aspetto fondamentale dell'energia è che in ogni trasformazione essa si conserva.

L'energia si può presentare sotto differenti forme; le più comuni sono:

Energia cinetica, dovuta allo stato di moto di un corpo : $E_{CIN} = 1/2 mv^2$.

Energia potenziale, dovuta alle forze esercitate da un corpo su altri corpi, è un'energia strettamente legata alla posizione dei corpi interagenti. L'energia chimica rientra in questo tipo di interazioni.

Energia di massa, associata alla massa inerziale di un corpo dalla famosa equazione di Einstein $E = mc^2$.

Una forma particolarmente interessante di energia per la scienza chimica e fisica è la **radiazione elettromagnetica** (§1.8). Storicamente il successo del modello atomico di Bohr è strettamente legato alla sua capacità di interpretare gli spettri atomici ovvero i risultati dell'interazione elettrone-radiazione.

Campi

Un campo può essere definito come l'insieme di valori che una determinata grandezza fisica, scalare o vettoriale, può assumere nei vari punti dello spazio. Tipici campi vettoriali sono quello elettrico e quello gravitazionale. La gravitazione terrestre definisce la forza con cui la terra attira ogni oggetto nello spazio che la circonda in ottemperanza alla legge di Newton. Il campo elettrico di un protone definisce la forza che la carica positiva esercita su una carica esplorativa nel suo intorno in accordo alla legge di Coulomb. Le forze all'interno di campi elettrici o gravitazionali sono conservative, cioè il lavoro che esse compiono su un corpo (o particella) lungo un qualsiasi percorso dipende solo dalla posizione iniziale e finale. Condizione necessaria e sufficiente perché una forza sia conservativa è che il lavoro da essa compiuto lungo una traiettoria chiusa sia nullo. Le forze conservative dipendono solo dalla posizione ed ammettono un'energia potenziale. Si usa codificare l'intensità di un campo mediante linee di forza la cui densità fornisce un'immediata indicazione della intensità delle forze del campo all'interno dell'area esaminata.

1.8 LA RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA: PLANCK – EINSTEIN

Le radiazioni elettromagnetiche prima di Planck venivano considerate onde (teoria ondulatoria). Possono essere descritte da campi magnetici ed elettrici oscillanti tra loro perpendicolari che si propagano nello spazio e nel tempo. Fondamentali caratteristiche fisiche delle onde sono: la **lunghezza** λ (distanza tra due creste), la **frequenza** ν (n° di oscillazioni s^{-1}), la **velocità** di propagazione c (velocità della luce nel vuoto costante universale pari a $2,99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot s^{-1}$), l'**ampiezza** che corrisponde al valore massimo del campo elettrico (o magnetico) oscillante. Le grandezze sono tra loro legate dalla relazione: $\lambda \cdot \nu = c$. La luce costituisce una minima porzione di tali radiazioni, perché i nostri occhi vedono solo le onde di lunghezza compresa tra 400 e 750 nm circa. Lunghezze maggiori di 750 nm costituiscono il cosiddetto infrarosso (IR), minori di 400 nm l'ultravioletto (UV), Fig 1.8.3. Per interpretare la radiazione del 'corpo nero' Planck fu costretto a ipotizzare l'emissione di "**pacchetti**" o "**quanti**" di energia che si propagano nello spazio vuoto alla velocità della luce (Fig 1.8.1). Questi pacchetti di energia, successivamente denominati **fotoni** da Lewis (1926), possono essere considerati come la parte più piccola, non ulteriormente divisibile, di una radiazione elettromagnetica. Secondo la teoria di Planck ogni pacchetto (fotone) possiede un'energia quantificata dalla relazione:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda; \quad (1.8.1)$$

con E = energia del fotone; h = costante di Planck = $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot s$; ν = frequenza della radiazione s^{-1} . La relazione ci dice che le **energie dei fotoni sono proporzionali alla loro frequenza e quindi inversamente proporzionali alla λ** (lunghezza d'onda). Così un fotone di luce viola è più energetico di uno giallo che, a sua volta, è più energetico di uno rosso. I fotoni UV sono per le biomolecole più pericolosi di quelli del visibile perché hanno (al contrario di quest'ultimi) energie sufficienti a rompere legami chimici. I raggi X ($< 1 \text{ nm}$ di λ) sono ancora più pericolosi per la più elevata energia. Un'energia ancora maggiore compete ai raggi γ che hanno $\lambda < 0,1 \text{ nm}$.

In Fig 1.8.1 le curve di emissione sperimentali di un corpo nero a varie temperature, sono messe a confronto con la curva teorica prevista in base alle equazioni di Maxwell (teoria classica). Le equazioni suggeriscono un esponenziale incremento dell'energia di irraggiamento (W/m^2) a basse frequenze in palese contraddizione con le curve sperimentali per le quali l'energia torna a zero dopo aver raggiunto un massimo (campane più o meno slargate). L'esponenziale incremento di energia previsto dalle curve teoriche dovrebbe determinare un universo inondato da radiazioni UV, condurre ovvero al paradosso noto come 'catastrofe dell'UV'. Planck dovette arrendersi all'evidenza che l'unico modo di interpretare le curve sperimentali è quello di ammettere emissioni discontinue, per 'quanti', da parte dei corpi neri.

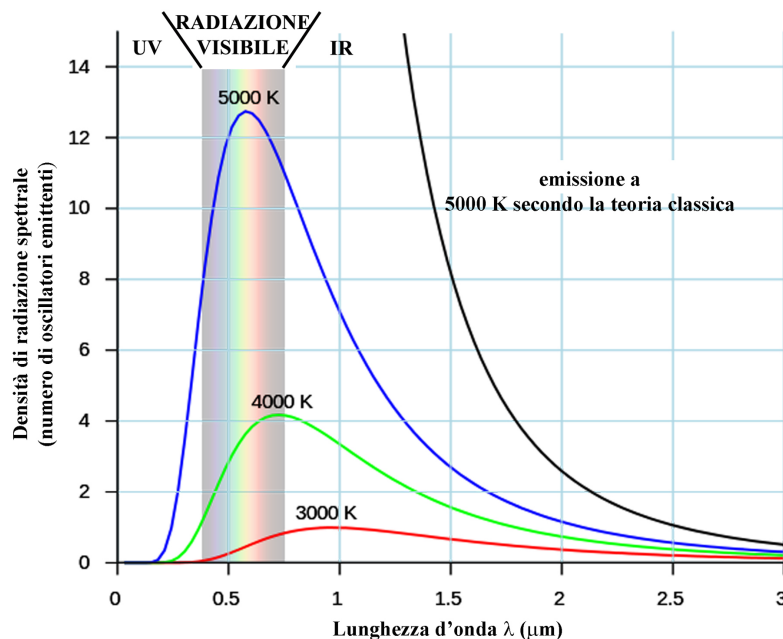


Fig 1.8.1 Spettri di emissione del ‘corpo nero’, un corpo ideale capace di assorbire interamente la radiazione incidente senza operare alcuna riflessione o trasmissione. E’ il corpo con il massimo coefficiente di assorbimento $A=1$, ma, di conseguenza, anche con il massimo coefficiente di emissione $E=1$. Il massimo delle varie curve isoterme di emissione si sposta verso valori di λ minori all’aumentare della temperatura. Esiste una corrispondenza biunivoca tra temperatura del corpo nero e curva di emissione: la corrispondenza permette di calcolare con grande precisione la temperatura di pianeti, stelle ed altri oggetti spaziali assimilabili a un corpo nero. Lo spettro del nostro sole corrisponde alla curva blu (ca 5000 K). Il nostro Universo emette come un corpo nero a 3,15 K. La curva in nero (sperimentalmente impossibile) rappresenta lo spettro di emissione che il corpo nero dovrebbe presentare a 5000 K in base alla teoria classica: l’emissione dovrebbe tendere ad infinito al diminuire di λ , paradosso noto come ‘catastrofe ultravioletta’.

La quantizzazione dell’energia, ipotizzata da Planck, ottenne la definitiva conferma sperimentale dall’**effetto fotoelettrico** descritto da Einstein qualche anno più tardi. Il fenomeno è generato dalla emissione di e^- da parte di superfici metalliche colpite da radiazioni elettromagnetiche. Gli esperimenti mostrano che la energia cinetica degli e^- emessi non dipende dalla intensità di illuminazione, ma unicamente dalla frequenza della radiazione. Inoltre l’emissione di e^- avviene solo per valori di frequenza superiori ad un preciso valore (ν_0 = **frequenza di soglia**, Fig 1.8.2). I risultati non sono compatibili con un’energia distribuita in modo uniforme sull’intero fronte dell’onda, ma concentrata in singoli ‘grumi di energia’ con caratteristiche identiche ai quanti teoricamente previsti da Planck. L’energia del quanto, **non divisibile** ed in accordo alla 1.8.1 proporzionale alla frequenza, viene trasferita per intero ad un singolo elettrone; l’emissione avviene solo se il quanto assorbito ha un’energia sufficiente a rompere il legame che tiene l’elettrone legato al metallo. La energia minima capace di indurre la fotoemissione corrisponde al cosiddetto **potenziale di estrazione** $w = h \cdot \nu_0$, ove h è la costante di Planck e ν_0 è la frequenza

di soglia, ovvero il valore di frequenza minimo necessario per assicurare l'emissione. Quanti con energia maggiore di quella di soglia inducono l'emissione di e^- con un'energia cinetica pari all'energia del quanto ($h \nu$) diminuita del potenziale di estrazione w (pari ad $h \cdot \nu_o$):

$$E_{CIN} = \frac{1}{2} m v^2 = h \cdot \nu - w = h \cdot \nu - h \cdot \nu_o = h \cdot (\nu - \nu_o). \quad (1.8.2)$$

(il premio Nobel del 1905 fu attribuito ad Einstein piuttosto che per la relatività, che non era stata ancora ben 'digerita' dalla comunità scientifica, per l'interpretazione di questo risultato).

La frequenza di soglia varia da materiale a materiale, i metalli alcalini con bassi potenziali di ionizzazione (§4.6 e 5.8), hanno anche basso potenziale di estrazione, sensibilmente minore, ad esempio, di quello dei metalli di transizione. All'interno di ogni Gruppo del Sistema Periodico il potenziale di estrazione, che costituisce anche la misura più attendibile del potenziale di ionizzazione, diminuisce al crescere del n° atomico (Fig 1.8.2). Impurezze o contaminazioni possono avere una grande influenza su questi valori, questo spiega il motivo per cui esistono importanti differenze nei valori riportati da vari autori.

L'energia concentrata in un 'granulo' ('palline' che possono essere considerate atomi di energia) è un'evidente prova del carattere corpuscolare di radiazioni che pure indubitabilmente mostrano, in altri fenomeni, carattere ondulatorio. Questa ambiguità è all'origine del cosiddetto dualismo **onda-corpuscolo**; si vedrà successivamente (De Broglie §4.1) che il carattere duale di onda e di materia si manifesta, in modo più o meno evidente, in tutte le particelle dell'universo. I risultati di numerosi esperimenti provano che le leggi della fisica classica non sono idonee a descrivere il comportamento particelle atomiche e subatomiche. All'uopo è stata sviluppata una nuova branca della fisica, la **meccanica quantistica**, atta a interpretare la dinamica di particelle submicroscopiche caratterizzate da proprietà che variano per **quanti**, cioè in modo **discontinuo**. *Una grandezza discontinua assume solo valori differenziati definiti discreti (letteralmente 'separati'), non può assumere grandezze variabili secondo una successione graduale, continua, di valori.*

Il mondo macroscopico percepito dai nostri sensi (ed in gran parte anche dai nostri strumenti) appare caratterizzato da grandezze continue. In realtà la continuità è solo il risultato della approssimazione delle nostre misure. La discontinuità, ovvero la quantizzazione, è di fatto comune caratteristica di tutte le grandezze del nostro universo: molto difficile da rilevare nel mondo macroscopico, diviene caratteristica fondamentale ed ineludibile del mondo submicroscopico.

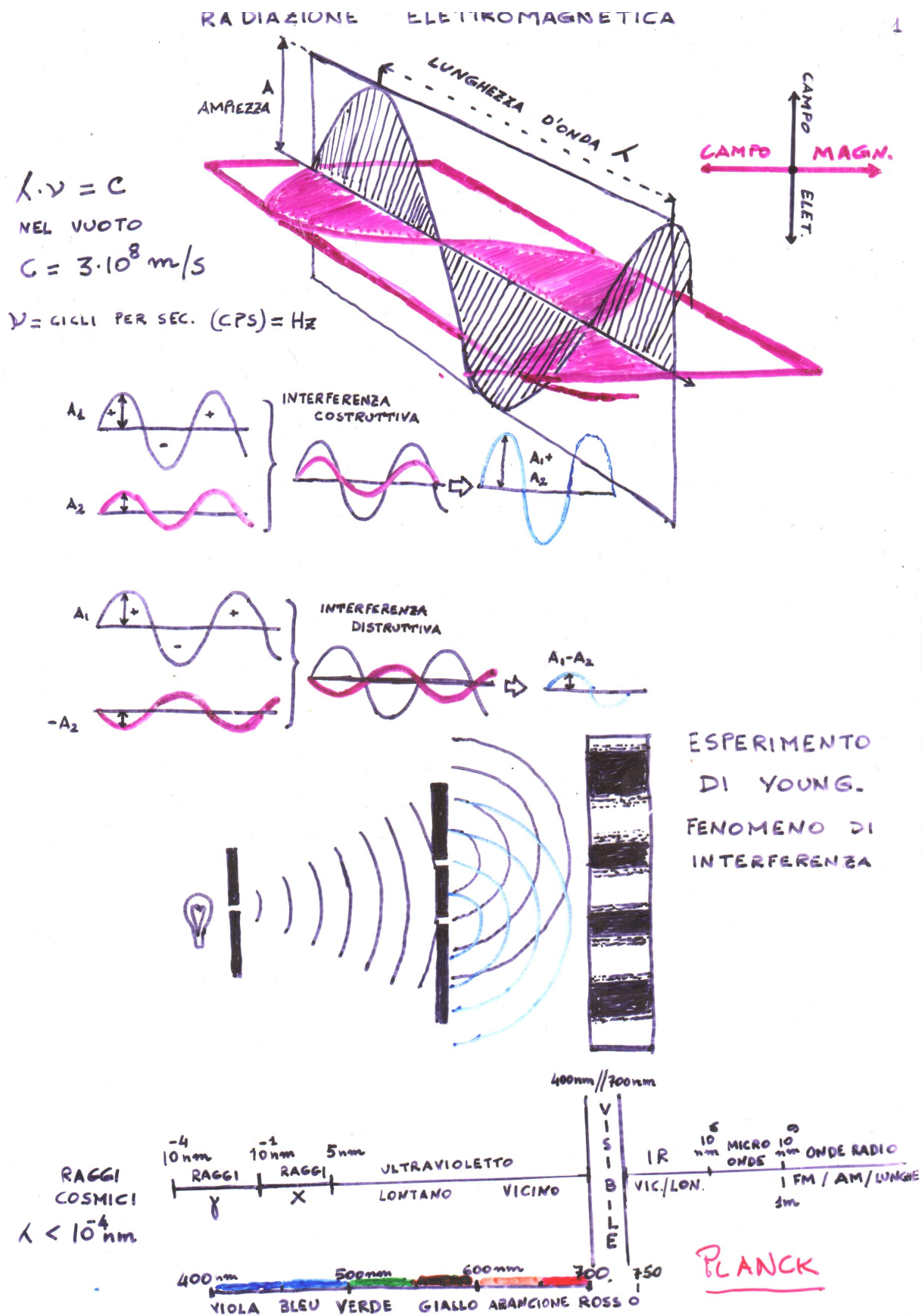


Fig 1.8.3 Rappresentazioni di onde e di fenomeni di interferenza tra onde.

CAPITOLO 2

TAVOLA PERIODICA E SISTEMI DI MISURA

2.1 ELEMENTI E COMPOSIZIONE DELLA MATERIA

La materia sulla terra è composta da 90 elementi di **numero atomico (NA o Z)** compreso tra 1 e 92. Due elementi, Tecnezio (Tc, Z = 43) e Promezio (Pm, Z = 61), sono praticamente scomparsi perché instabili (radioattivi), ma possono oggi essere ottenuti artificialmente nei reattori nucleari. Gli elementi con $Z > 92$, detti **transuranici**, sono tutti estinti; possono essere ottenuti anche loro artificialmente, ma come Tc e Pm risultano radioattivi, cioè si decompongono in altri elementi emettendo specifiche particelle (Cap 13). Alcuni di questi elementi transuranici possiedono tempi di vita relativamente lunghi (Np, Pu ad esempio), ma gli elementi con $Z > 102$ sono invariabilmente instabili con tempi di vita inferiori al secondo. Ciascun elemento è contrassegnato da un simbolo (**simbolo chimico**). Il termine **isotopo** (in greco ‘stesso posto’, perché ad essi è assegnata la stessa casella della Tavola Periodica) viene riservato ad atomi che hanno lo stesso numero di protoni Z, ma un differente n° di neutroni. I vari isotopi di uno stesso elemento (uguale n° di protoni ed elettroni) mostrano lo stesso comportamento chimico ed hanno lo stesso simbolo; vengono contraddistinti dal **simbolo nucleare** che riporta a **sinistra in alto il numero di massa A** (neutroni + protoni), e **a sinistra in basso il numero di protoni Z**. La notazione completa è ridondante in quanto il simbolo già definisce Z. I tre più comuni isotopi di C, N e U vengono quindi così rappresentati:

$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_6\text{C}$	isotopi del carbonio
$^{13}_7\text{N}$	$^{14}_7\text{N}$	$^{15}_7\text{N}$	isotopi dell’azoto
$^{235}_{92}\text{U}$	$^{237}_{92}\text{U}$	$^{238}_{92}\text{U}$	isotopi dell’uranio

Da notare che il simbolo nucleare individua l’isotopo di un elemento quando è riferito ad una moltitudine di atomi, un nucleo (**nuclide**) quando è riferito ad una singola unità atomica. Per l’idrogeno esistono tre isotopi cui, al contrario di quanto succede per gli isotopi degli altri elementi, sono “concessi” oltre a quello comune H, nomi e simboli differenti: prozio per ^1_1H (99.986%), deuterio D per ^2_1H (0.014%), trizio T per ^3_1H ($7 \cdot 10^{-14}$). Le masse atomiche degli atomi vengono comunemente indicate come pesi atomici (**PA**). L’unità di misura delle masse atomiche è l’**uma**, essa corrisponde alla **dodicesima parte della massa dell’isotopo $^{12}_6\text{C}$** (§2.4). Tutti gli elementi hanno isotopi. I **PA** dei vari elementi sono la **media pesata** delle masse atomiche dei rispettivi isotopi nella distribuzione presente sulla terra, nota come **abbondanza isotopica naturale** (pressocchè costante nelle varie località della terra). Ad esempio il **PA** del Cl di 35,5 uma risulta dalla media ponderale pesata delle masse dei due principali isotopi ^{35}Cl 75% e ^{37}Cl 25% ($0,75 \times 35 + 0,25 \times 37 = 35,5$). **PA** non interi risultano pertanto dalla media tra i valori interi (o quasi) delle masse dei vari isotopi di ciascun elemento ‘pesati’ sulla base della loro abbondanza isotopica naturale.

2.2 TAVOLA PERIODICA

Gli elementi sono stati catalogati secondo una particolare disposizione battezzata e nota ancor oggi col nome di **Tavola Periodica**. La prima proposizione, notevolmente diversa da quella odierna, è dovuta all'opera di due grandi chimici del XIX secolo: **Mendelaiev** e **Meyer**. Essa avvenne per gruppi di elementi che davano luogo a composti di formula analoga. Ad esempio la combinazione con cloro di elementi metallici distingue I (LiCl , NaCl , KCl , etc.), II (BeCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , etc.) e III Gruppo (BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , etc.) in base a rapporti di combinazione rispettivamente di 1:1, 1:2 e 1:3. Ai tempi della catalogazione non si sapeva ancora nulla della struttura elettronica (Mendelaiev non credeva agli atomi!). Oggi è evidente che le analogie chimiche all'interno di un gruppo (la **periodicità**) sono dovute al medesimo n° di e^- di valenza di elementi appartenenti allo stesso Gruppo. La Tavola è costituita da **Gruppi** (colonne verticali) e **Periodi** (linee orizzontali). Il I Gruppo (all'interno del quale l'idrogeno costituisce un'eccezione poiché ha caratteristiche alquanto differenti dagli altri elementi) è detto dei **metalli alcalini**; il secondo è quello dei **metalli alcalino-terrosi**; il sesto comprende i **calcogeni**; il settimo gli **alogeni**; l'ottavo i **gas nobili**. La Tavola è suddivisa in quattro fondamentali blocchi: i primi due gruppi costituiscono il **blocco s**; gli ultimi 6 il **blocco p**; tra di essi si inserisce il **blocco d**, costituito da tre righe di 10 elementi (i metalli della I, II, III ed, in parte, IV serie di transizione). In basso è riportato il così detto **blocco f**, costituito da due Periodi di 14 elementi. La prima di queste righe è detta dei **lantanidi**, la seconda degli **attinidi**; insieme costituiscono i metalli delle **terre rare**. La Tavola nel suo complesso ha assunto, nella versione odierna, un aspetto di castello turrito non privo di fascino e di una sua intrinseca bellezza estetica (Fig. 2.2.1). Una scala discendente sui cui gradini poggiano B, Si, As, Te, At può essere considerata il confine tra gli elementi catalogati come **metalli**, a sinistra della scala, e i **non metalli** a destra. Lungo il confine, gli elementi hanno caratteristiche intermedie e sono detti **metalloidi** o **anfoteri** o anche **semimetalli**. Caratteristiche fisiche tipiche dei metalli sono la buona conducibilità di corrente e di calore, la lucentezza, la duttilità e la malleabilità. Al contrario i non metalli non possiedono le suddette caratteristiche. Dal punto di vista chimico per combinazione con ossigeno i metalli danno origine ad **ossidi basici** ed i non metalli ad **ossidi acidi (detti anche anidridi)**. L'aggiunta di acqua trasforma gli ossidi basici in basi (idrossidi), gli ossidi acidi in acidi (ossoacidi). Acidi e basi sono sostanze molto aggressive, 'caustiche' se sufficientemente concentrate. Sono tra loro antitetiche: non possono coesistere. Le rispettive soluzioni quando vengono in contatto si 'neutralizzano' dando luogo ai **sali** sostanze niente affatto 'aggressive'. Le reazioni di neutralizzazione (acido-base, vedi schema negli esempi alla fine di questo Cap) sono fortemente esotermiche (§5.1) e costituiscono uno dei due fondamentali capitoli delle reazioni chimiche (l'altro è quello delle ossido-riduzioni §10.16-18). Per distinguere le reazioni acido-base dalle ossido-riduzioni basta controllare il numero di ossidazione (n.o.) dei vari elementi (§10.17), se non cambia la reazione è una acido-base, se cambia è una ossido-riduzione.

ELEMENTI

81 STABILI + 9 RADIATIVI

② U Th $t_{1/2}$ LUNGO

⑦ Po - Ac - Rn - Fr - Ra - Pa (PROTOATTINIO) $t_{1/2}$ CORTO
QUESTI SETTE ELEMENTI FANNO PARTE DELLE 'FAMIGLIE' NATURALI DI U E Th - "EQUILIBRIO SECOLARE"

② Tc e Pm (PROMEZIO) NON PRESENTI IN NATURA SONO STATI OTTENUTI ARTIFICIALMENTE.

DEGLI 81 STABILI 20 MONOISOTOPICI

Be - F - Na - Al - P - Mn - Co - As - I - Cs - Au

93 → 112 TRANSURANICI

DA 103 IN POI $t_{1/2} < 1"$

NOMENCLATURA (ELEMENTI)

AURUM = GIALLO

CUPRUM DA CIPRO

ARGENTUM = BRILLANTE

PLUMBUM = PESANTE

HYDRARGYRUM = ACQUA D'ARGENTO

STANNUM = GOCCIOLANTE

LAVOISIER ("METHODE DE LA NOMENCLATURE CHIMIQUE") (1787)

PROPONE DI CHIAMARE I NUOVI ELEMENTI CON NOMI DESCRITTIVI DELLE PROPRIETA'.

H; IDROGENO = GENERATORE DI H₂O (HYDRO - GEN)

O; OXYGEN = GENERATORE DI ACIDI (OXY - GEN)

N; AZOTO = NON MANTIENE LA VITA

Br; BROMOS = MALEODORANTE

Az; ARGON = NON DA ALCUNA REAZIONE

Ra; RADIO E RADON = EMETTITORI DI RAGGI

IL COLORE E' SPESSO UNA PROPRIETA' DETERMINANTE
CESIO - IODIO - TALLIO - IRIDIO (PER I MOLTEPLICI COLORI DEI COMPOSTI).

IL MINERALE DAL QUALE SI ESTRAE L'ELEMENTO

W DALLA WOLFRAMITE - NATRIUM DAL SALNITRO - KALIUM DALLA PIANTA "SALSOLA KALI".

PIANETI URANO - NETTUNO - PLUTONE - TANTALIO - PROMETEO

0 MITOLOGIA TORIO (DIO GUERRA) - VANADIO

2.3 MISURE ED UNITÀ DI MISURA

Abbiamo visto che le proprietà di una sostanza possono essere di tipologia differente (§1.2). E' possibile operare una fondamentale distinzione tra proprietà qualitative e proprietà quantitative. Le prime hanno l'obiettivo di descrivere la natura dei componenti del sistema e possono prescindere da precisi riscontri numerici; le seconde invece richiedono descrizioni numeriche delle proprietà fisiche mediante misure accurate e precise. Sette grandezze fondamentali consentono di definire quantitativamente ogni proprietà fisica di un sistema (Tab 2.3.1).

Tab 2.3.1 Le 7 grandezze fondamentali espresse come quantità, unità e relativo simbolo.

Quantità	Unità	Simbolo
Massa	Chilogrammi	kg
Lunghezza	Metri	m
Tempo	Secondi	s
Temperatura	Gradi Kelvin	K
Numero di particelle	Mole	mol
Intensità di corrente	Ampere	A
Intensità di illuminazione	Candela	cd

Infatti tutte le proprietà della materia o dei sistemi sono ricavabili da relazioni che coinvolgono solo le sette grandezze fondamentali. Vi sono naturalmente molte grandezze derivate, che scaturiscono dalla combinazione di una o più unità fondamentali. Esempi di grandezze derivate sono: volume (m^3), velocità (m/s), accelerazione ($m \cdot s^{-2}$), eccetera. Di particolare interesse per i nostri obiettivi, è la densità $d = \text{massa}/\text{volume}$ (m/V). La **densità assoluta**, nel sistema SI è il rapporto tra la massa di un corpo espressa in kg e il volume in m^3 , ma più frequentemente la densità viene espressa in grammi/ cm^3 o kg/L. Per l' H_2O a 4 °C, tale rapporto è 1,000.. g/ cm^3 o kg/L (densità massima dell'acqua liquida); a 25 °C è lievemente inferiore ($d = 0,996$ g/ cm^3 o kg/L). Si intende per **densità relativa**, il rapporto tra la densità di una sostanza (o più in generale di un corpo) e quella di un'altra scelta come riferimento; questa grandezza fisica è un numero puro e come tale privo di unità di misura. La densità dell'acqua a 4 °C (1,000 g/ cm^3 o kg/L), è spesso usata come riferimento per liquidi e solidi; a causa del valore unitario della densità assoluta dell'acqua, la densità ad essa relativa è un numero puro identico a quello che esprime (in unità di g/ cm^3 o kg/L) la densità assoluta. In Tab 2.3.2 sono riportati valori di densità assoluta di comuni sostanze. Per i gas viene spesso utilizzata come riferimento la massa molare del diidrogeno H_2 . Poiché volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di volume e pressione contengono ugual n° di molecole (Avogadro) la densità relativa di un gas è pari al $PM/PM_{(H_2)}$, cioè al $PM:2$.

Tab 2.3.2 Densità di alcune comuni sostanze a 25 °C.

Sostanza	Densità (g/cm ³)
Acqua (a 4 °C)	1,000
Acqua (a 25 °C)	0,996
Ghiaccio (a 0 °C)	0,917
Etanolo	0,789
Zucchero (saccarosio)	1,6
NaCl	2,2
Vetro	2,6
Alluminio	2,7
Titanio	4,5
Ferro	7,9
Rame	9,0
Piombo	11,4
Mercurio	13,5
Oro	19,3
Platino	21,4
Iridio	22,65
Osmio (l'elemento più denso)	22,66

Un concetto analogo a quello di densità è espresso dal **peso specifico** = Peso/volume, ma è importante sottolineare che le due misure hanno dimensioni diverse: la prima ($d = m/V$) è il rapporto tra massa e volume, la seconda è il rapporto tra una forza (il Peso) ed il volume.

In base alla differente dipendenza dalle dimensioni, le proprietà di un campione vengono distinte in due fondamentali categorie:

1) proprietà estensive : dipendono dalle dimensioni del campione (es. massa, peso, volume, ecc.). Esse sono additive; se si uniscono più campioni (porzioni di materia) le proprietà estensive risultanti sono pari alla somma di quelle dei campioni originari.

2) proprietà intensive: non dipendono dalle dimensioni del campione (es. densità, temperatura, concentrazione, punti di fusione o ebollizione, conducibilità elettrica, conducibilità termica, colore, ecc.). Tali proprietà non sono mai additive: la temperatura di fusione di una miscela non sarà mai pari alla somma delle temperature di fusione dei componenti. Le proprietà intensive, ed in special modo il punto di fusione, sono delle costanti peculiari caratteristiche di ogni sostanza, molto utilizzate per una preliminare identificazione e caratterizzazione di campioni di sostanze pure.

2.4 MASSE ATOMICHE, MOLECOLARI, MOLE E PESO EQUIVALENTE

Masse di atomi

La massa di un atomo è una quantità estremamente piccola. Utilizzando l'unità di misura del Sistema Internazionale (SI) la massa dell'atomo di H (che poi è praticamente identica a quella di un protone) è $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg. E' evidentemente scomodo utilizzare il kg per definire la massa di particelle così piccole. Si usa quindi una unità di misura più pratica: l'**uma** (unità di massa atomica). **L'unità di questa scala è la dodicesima parte della massa dell'isotopo $^{12}_6\text{C}$.** Biochimici e biologi utilizzano il termine **DALTON** per indicare la medesima unità di massa. Secondo questa scala, quindi, un atomo di $^{12}_6\text{C}$ ha una massa di 12,000... uma, ^1_1H 1,008, $^{16}_8\text{O}$ 15,999 ecc. In fisica nucleare per quantificare le masse dei nuclei e delle particelle si usa, stante l'equivalenza tra massa ed energia secondo l'equazione $E = mc^2$, l'elettron-Volt, eV ($1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J) o meglio il multiplo MeV ($1\text{MeV} = 10^6$ eV). Secondo questa notazione il protone ha una massa di 938,259 MeV, il neutrone di 939,553, l'elettrone di circa 0,51 MeV (Tab 3.1.1). Si usa indicare le masse di atomi e molecole con i termini di pesi atomici (*PA*) e pesi molecolari (*PM*). Pur non essendo ortodossa la denominazione è così diffusa che è stata universalmente accettata dalla comunità scientifica.

Mole

Nessuna bilancia è capace di pesare un atomo o una molecola. Per avere la possibilità di definire masse quantificabili mediante una bilancia si usa fare riferimento alla **mole** (mole è una parola di origine latina utilizzata per indicare grandi quantità).

“La mole è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante unità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0,012 kg di carbonio-12 ($^{12}_6\text{C}$)” (IUPAC-IFCC *Recommendation*, 1996). Le unità elementari (atomi) presenti in 0,012 kg di un campione di $^{12}_6\text{C}$ privo di impurezze corrispondono al **Numero di Avogadro, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$** . Per mole si può quindi intendere un n° di atomi, molecole, ioni, elettroni, ecc. pari al Numero di Avogadro. Definiamo altresì **‘massa molare’ una quantità di sostanza B, la cui massa, espressa in grammi, è numericamente uguale alla massa di una molecola della sostanza B espressa in uma** (secondo la definizione IUPAC la ‘massa molare’ è il rapporto tra la massa in grammi di una sostanza ed il numero di moli). Lo stesso numero che espresso in unità uma identifica la massa di un singolo atomo (peso atomico *PA*) o la massa di una singola molecola (peso molecolare *PM*), espresso in grammi identifica la massa molare, rispettivamente, dell'atomo o della molecola. Pertanto il peso atomico (*PA*) dell'idrogeno ^1_1H (**1,008 uma**) indica la massa di un singolo atomo di idrogeno in unità uma, il medesimo numero in grammi (**1,008 g**), rappresenta la massa molare dell'atomo di idrogeno (pari alla massa di $6,022 \cdot 10^{23}$ atomi di H). Similmente il peso

molecolare (PM) dell'acqua di 18,0 uma indica la massa di una singola molecola di H_2O , lo stesso numero, *in grammi*, rappresenta la massa molare dell'acqua (18,0 g). Il Numero di Avogadro può essere visto come una costante capace di commutare masse di atomi, molecole, ioni, celle elementari e altri oggetti con estensioni nell'ambito del nanometro espresse in uma, in masse molari espresse in grammi (da cui il termine di grammomole), grandezza facilmente misurabile con quel fondamentale strumento di laboratorio che è la bilancia analitica. Invece di “contare” il numero di molecole di una sostanza che reagiscono con un equivalente numero di un'altra, è più semplice definire il rispettivo numero di moli n . Tale numero per ciascuna sostanza è pari al rapporto tra la sua massa in grammi e il suo peso molecolare :

$$n = g/PM \quad (2.4.1)$$

Il numero di molecole può essere in qualunque momento facilmente dedotto moltiplicando n , numero di moli, per N_A , Numero di Avogadro.

Esempi di calcolo

$$H_2O \quad PM = 18; 1 \text{ mol} = 18 \text{ g} \quad n^\circ \text{ di moli in } 100 \text{ g di } H_2O \quad n = 100/18 = 5,5;$$

$$NH_3 \quad PM = 17; 1 \text{ mol} = 17 \text{ g} \quad n^\circ \text{ di moli in } 100 \text{ g di } NH_3 \quad n = 100/17 = 6,0;$$

$$CH_3OH \quad PM = 32; 1 \text{ mol} = 32 \text{ g} \quad n^\circ \text{ di moli in } 100 \text{ g di } CH_3OH \quad n = 100/32 = 3,4.$$

Nota. Ci si potrebbe chiedere per quale motivo, disponendo già di una unità di massa (il kg) tra le grandezze fondamentali, ci sia stato bisogno di introdurre la mole. In realtà la mole è l'unità di misura della quantità di sostanza determinata in base alle caratteristiche particellari della materia. La mole rappresenta infatti il n° di atomi contenuti nella unità di **massa standard** (12 g di $^{12}_6C$).

Massa molare equivalente (Peso equivalente)

Il rapporto di combinazione tra due sostanze non deve necessariamente essere di 1 a 1; esso è inequivocabilmente definito dai coefficienti dell'equazione chimica di riferimento. Ad esempio l'equazione di formazione di una mole di H_2O a partire dagli elementi costituenti:



stabilisce che una mole di H_2 reagisce con $\frac{1}{2}$ mole di O_2 per formare 1 mole di H_2O ; questo, tradotto in masse molari, significa che 2,0 g di H_2 (una massa molare) reagiscono con 16,0 g di O_2 (mezza massa molare), per formare 18,0 g di H_2O (una massa molare). Se prendiamo 1,0 g di H come **unità standard di riferimento** possiamo dire che **la massa molare equivalente** ('grammo equivalente chimico')

denominato anche ‘Peso equivalente’ ed indicato con *PE*) di un elemento (o di una sostanza) è la massa che reagisce con 1,0 g di H. Pertanto dall’equazione (2.4.2) la massa molare equivalente dell’ossigeno, ovvero il suo peso equivalente, è 8,0 g perché con 1,0 g di H reagiscono 8,0 g di ossigeno.

La equazione chimica della reazione tra H_2 ed N_2 :



ci dice che con 3,0 g (1,5 moli) di H_2 reagiscono 14,0 g di N_2 (0,5 moli), ovvero che con 1,0 g di idrogeno (1 equivalente) reagiscono $14/3$ g = 3,66 g di azoto (1 equivalente). In base alla definizione precedente la massa molare equivalente di un elemento è il rapporto massa molare/valenza. Per la equazione (2.4.2) la massa molare equivalente dell’ossigeno è $16,0 \text{ g}/2 = 8,0 \text{ g}$, per la equazione (2.4.3) essendo 3 la valenza dell’azoto la massa molare equivalente dell’azoto è $14 \text{ g}/3 = 3,66 \text{ g}$. Un punto dolente della definizione di equivalente è che molti elementi non reagiscono apprezzabilmente con idrogeno. Possiamo tuttavia facilmente bypassare il problema utilizzando come equivalente standard 8,0 g di ossigeno invece che 1 g di idrogeno, infatti l’ossigeno reagisce praticamente con tutti gli elementi. **Secondo la nuova unità standard si definisce massa molare equivalente la quantità in g di un elemento che si combina con 8,0 g di ossigeno.** Il concetto di equivalente può essere applicato (oltre che ad atomi) a molecole, ma ci deve sempre essere una specifica reazione perché esso abbia senso. Infatti l’equivalente chimico di una sostanza assume valori differenti a seconda della reazione in cui viene impiegato ed anche per la stessa reazione la massa equivalente di ciascuna specie può cambiare a seconda del reattivo di riferimento. Se prendiamo in esame il generico equilibrio:

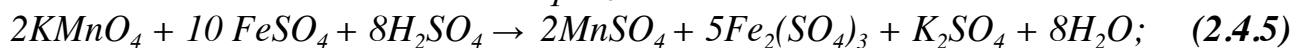


La massa molare equivalente dei prodotti C e D rispetto al reagente A sarà data rispettivamente dalla massa molare di C (numericamente = *PM* di C) x c/a , e dalla massa molare di D (numericamente = *PM* di D) x d/a , mentre rispetto al reagente B sarà rispettivamente massa molare di C (numericamente = *PM* di C) x c/b , ed alla massa molare di D (numericamente = *PM* di D) x d/b . La regola generale è che la massa molare equivalente di una sostanza può solo essere definita dopo aver specificato una reazione di riferimento. Una volta stabilita l’equazione la massa molare equivalente di una sostanza risulta uguale alla sua massa molare moltiplicata per il coefficiente stechiometrico che essa assume nella equazione, e diviso per il coefficiente stechiometrico della sostanza rispetto alla quale si esegue il calcolo.

Nel comune linguaggio di laboratorio la ‘massa molare equivalente’ viene spesso denominata peso equivalente (*PE*).

Esempi:

1) La reazione di ossido-riduzione tra permanganato di potassio e solfato ferroso in ambiente acido decorre secondo l'equazione:



Un equivalente di ossidante KMnO_4 rispetto al riducente FeSO_4 è:

$$(\text{PM}) \text{KMnO}_4 \times 2 : 10 = (\text{PM}) \text{KMnO}_4 : 5$$

In generale per PE (massa molare equivalente) nelle reazioni di ossido-riduzione si intende il PM (massa molare) della sostanza (ossidante o riducente) diviso il n° di e^- scambiati nella semi-reazione redox. La massa molare equivalente dell'ossidante (sostanza che riceve e^-) corrisponde quindi alla massa della sostanza capace di accettare 1 mole di e^- ; in termini di peso equivalente: **$PE = \text{PM} / n^\circ e^-$** .

2) Un concetto strettamente collegato a quello di PE è il n° di moli equivalenti. Il n° di moli prodotte da una mole di NH_3 (n° di moli equivalenti) nella reazione:

$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ corrisponde al valore del coefficiente stechiometrico di ciascun prodotto diviso quello di reagente. Per ogni mole di NH_3 che ha reagito otterremo quindi 3:2 moli di H_2 ed 1:2 moli di N_2 .

2.5 FORMULE CHIMICHE

I chimici usano uno speciale linguaggio per codificare le sostanze: le **formule chimiche** (§6.5). Esistono vari tipi di formule, ciascuna delle quali identifica, a vari livelli di approssimazione, caratteristiche chimico fisiche della sostanza in esame. Le più grossolane sono le **formule empiriche (o minime)** che forniscono il rapporto numerico tra gli atomi all'interno dell'unità molecolare. Queste formule sono ricavate dai risultati dell'analisi elementare di una sostanza, un'analisi che fornisce le % di ogni elemento all'interno della sostanza (vedi esercizi). Ad un livello di approssimazione maggiore la codificazione di una sostanza viene affidata alle **formule molecolari** nelle quali viene specificato il numero di atomi di ogni singolo elemento facente parte della molecola. Numerose molecole con la medesima formula empirica possiedono formula molecolare diversa. Ad esempio la formula empirica CH_2O è comune all'aldeide formica che ha un'identica formula molecolare perché costituita da 1C, 2H ed 1O, ed al glucosio che ha il medesimo rapporto tra atomi (1C:2H:1O), ma formula molecolare ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) diversa perché la unità molecolare contiene 6C, 12H, 6O. I numeri a pedice delle formule molecolari, destinati a rappresentare il n° di atomi della molecola, vengono denominati **deponenti** (se omessi 1), e gli elementi vengono riportati (con qualche eccezione) in ordine di elettronegatività crescente (§5.8). La formula molecolare dell'acido solforico è H_2SO_4 (2H, 1S, 4O) perché l'ordine di elettronegatività è $\text{H} < \text{S} < \text{O}$. Formule empiriche e formule molecolari vengono entrambe intese come **formule brute**.

Le formule molecolari permettono una rapida esplicitazione delle reazioni mediante speciali espressioni algebriche, significativamente denominate equazioni chimiche, che impongono a reagenti e prodotti precisi rapporti ponderali. In queste equazioni il numero (grande) che precede ogni formula (se omesso 1) è denominato **coefficiente stechiometrico**; esso indica il numero di molecole (o di moli) coinvolte nella trasformazione. L'equazione richiede un 'bilanciamento' di atomi reagenti ed atomi prodotti dalla reazione chimica; per ottemperare a questa esigenza non debbono **mai essere alterati i deponenti molecolari**, piuttosto vanno utilizzate ragionate variazioni dei coefficienti stechiometrici. Le reazioni chimiche hanno due possibili chiavi di lettura: i coefficienti stechiometrici possono essere intesi come n° di moli oppure di molecole. Se rappresentano il n° di molecole i coefficienti devono sempre assumere valori interi, viceversa se riferiti alle moli possono assumere anche valori frazionari. Le formule molecolari definiscono in modo univoco la composizione atomica della molecola, ma nulla dicono sul modo in cui gli atomi sono tra loro legati e sulla disposizione elettronica dei gusci esterni degli atomi. Queste informazioni, di estrema utilità per valutare le proprietà chimico-fisiche delle sostanze, vengono codificate mediante le **formule di struttura**, dette anche **di Lewis** (§6.2). Ad ogni formula molecolare deve corrispondere (almeno) un nome identificativo della sostanza; le regole di nomenclatura, sono periodicamente stabilite (o accettate) dalla IUPAC

Società Chimica di riferimento per tutti i chimici sulla base di rigorose regole, ma anche del comune uso (tradizione, vedi App G).

L'utilizzo di dati strutturali diffrattometrici e del calcolo teorico ha introdotto nella chimica moderna un'attività nota come 'molecular modelling' mediante la quale vengono prodotti modelli molecolari ('formule') sempre più sofisticati e ricchi di informazioni sulle proprietà elettroniche e strutturali delle molecole (§6.2).

Schema di reazioni Acido-Base: dall'elemento al Sale

In attesa di definizioni più accurate (§10.6) definiamo acide le sostanze donatrici di H^+ o accettrici di OH^- ; basi le sostanze donatrici di OH^- o accettrici di H^+ .

Una preliminare grossolana schematizzazione di reazioni acido-base è nel seguito riportata:

a) Metallo + ossigeno \longrightarrow ossido basico + acqua \longrightarrow idrossido



b) Non metallo + ossigeno \longrightarrow ossido acido + acqua \longrightarrow ossoacido



Gli ossidi acidi sono anche denominati **anidridi**.

c) Reazioni di salificazione o di neutralizzazione:

Idrossido + ossoacido \longrightarrow SALE + acqua + calore



2.6 PRECISIONE, ACCURATEZZA, ERRORE, CIFRE SIGNIFICATIVE

Un risultato sperimentale è sempre soggetto ad errori di vario genere. La teoria degli errori permette di valutare origine e probabilità di errore sulla base dei parametri statistici contenuti in una serie di misurazioni diverse della medesima grandezza. Due fondamentali caratteristiche di queste misurazioni sono la precisione e l'accuratezza. La **precisione** è indice dell'accordo fra le diverse determinazioni ed esprime il loro grado di convergenza. L'**accuratezza**, invece, indica l'accordo fra le misure ed il valore accettato come vero (Fig 2.5.1). Responsabili di una scarsa precisione sono errori 'sistematici' dovuti spesso ad un difetto strumentale, la mancanza di accuratezza è invece dovuta ad errori 'casuali' dovuti cioè a cause sconosciute.

Un buon indice della precisione è la deviazione standard delle misure, che è definita anche scarto quadratico medio. Per una serie di misure essa è uguale alla radice quadrata della somma dei quadrati della differenza fra le singole misure ed il valore medio, diviso per il n° delle misure meno 1:

Deviazione standard, σ = $[\sum(x - \bar{x})^2 / (n-1)]^{1/2}$; con \bar{x} =valore medio; x_i = valore della i-esima misura; n = n° delle misure.

σ ha un preciso significato statistico: circa il 68% delle misure deve cadere nell'intervallo: **valore medio $\pm \sigma$** ; il 95% nell'intervallo: **valore medio $\pm 2\sigma$** .

Il risultato di una misura scientifica viene in genere espresso mediante un numero a più cifre; tutte le cifre tranne l'ultima dovrebbero essere numeri noti con certezza, l'ultima rappresenta invece un valore 'stimato' cioè non certo. Tutti i numeri di una misura, eccetto gli zeri iniziali prima della prima cifra diversa da zero che ricoprono mera funzione posizionale, sono **cifre significative**. Le cifre significative di 0,150 sono tre (due certe una stimata) di 0,0001023 sono quattro: tre certe una stimata, 4 zeri iniziali posizionali. Nel corso delle operazioni di calcolo non deve mai essere alterata la precisione delle misure utilizzate. Il risultato deve essere espresso con un numero di cifre significative pari a quello della misura che possiede il minor numero di cifre significative. Un'operazione molto utile nell'esecuzione dei calcoli è l'**arrotondamento** del numero. La regola è che la cifra significativa stimata (immediatamente successiva l'ultima significativa certa) scompaia se compresa tra 1 e 4, va ad aumentare di una unità l'ultima significativa certa se compreso tra 5 e 9.

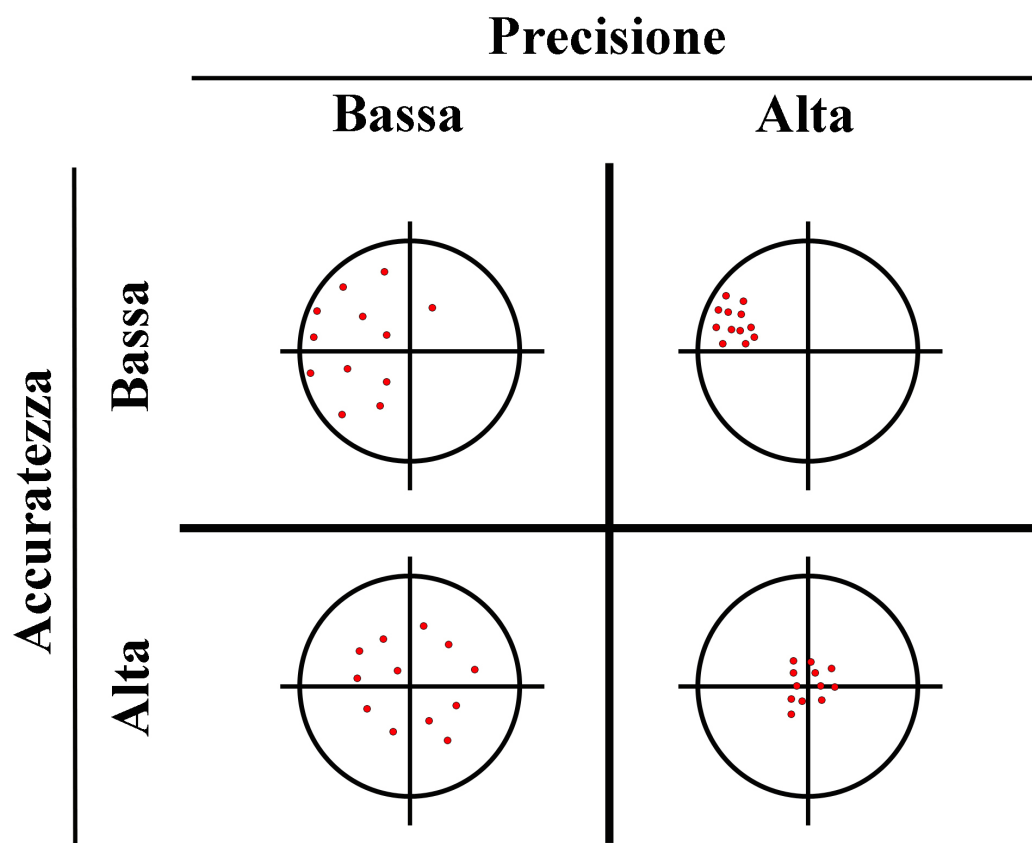


Figura 2.5.1 Rappresentazione grafica della precisione (grado di accordo tra le misure) e accuratezza (accostamento delle misure al valore reale).

CAPITOLO 3

MODELLI ATOMICI

3.1 ESPERIENZA DI RUTHERFORD

La struttura atomica presentata in §1.6, con la massa e la carica positiva concentrata in un piccolissimo volume interno (il nucleo), e gli elettroni disseminati a grande distanza a costruire il mantello elettricamente negativo di ogni atomo, trae le sue fondamenta da una serie di esperienze fondamentali condotte da Rutherford e collaboratori tra il 1910 e il 1920. L'esperimento di base consiste nel bombardamento di una lamina d'oro molto sottile con particelle α (nuclei di elio ${}^4\text{He}^{2+}$). L'esito dell'impatto è osservato sviluppando la pellicola fotografica spalmata sulla lamina d'oro (Fig 3.1.1). Si osserva che la stragrande maggioranza dei "proiettili" (particelle α) attraversa la lamina come se questa fosse "vuota". Solo una particella su circa $2 \cdot 10^4$ subisce una violenta deflessione. L'esperimento dimostra che la massa della lamina d'oro è concentrata in aree molto ristrette (**nuclei**). Tra due nuclei contigui, spazi enormi "vuoti" consentono alle particelle α di attraversare la lamina senza alcuna alterazione. Solo l'impatto accidentale con la ristrettissima sezione d'urto di un nucleo di Au determina una deflessione della particella α . Dalla entità delle deflessioni Rutherford riuscì a calcolare massa e carica positiva dei nuclei di Au. La inequivoca interpretazione di questa esperienza (e di quella di Thomson §1.5) è che l'atomo è costituito da un nucleo molto piccolo di carica positiva nel quale è concentrata quasi tutta la massa (densità dell'ordine di 250 milioni di tonnellate per cm^3), circondato da particelle (**gli elettroni**) di massa molto piccola (1/1836 di quella del nucleo di H) e carica negativa tale da neutralizzare la carica del nucleo.

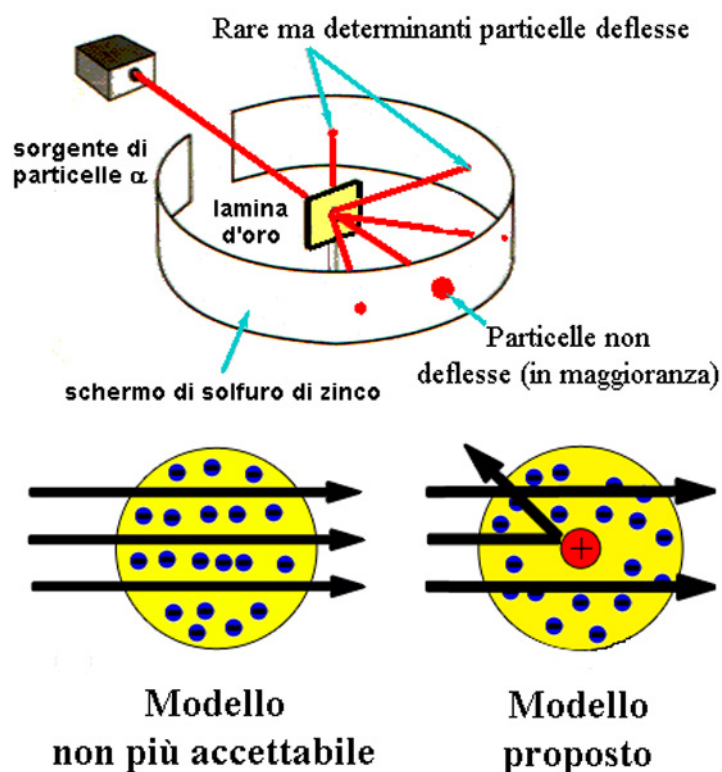


Fig 3.1.1 Esperimento di Rutherford e conseguente deduzione di un nuovo modello atomico.

Tab 3.1.1. Tabella riassuntiva delle caratteristiche fisiche di particelle sub-atomiche.

	Massa			Carica	
	UMA	kg	MeV	Atomica	Coulomb
Protone	1,0078	$1,673 \cdot 10^{-27}$	938,26	+1	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$
Neutrone	1,0086	$1,675 \cdot 10^{-27}$	939,55	0	0
Elettrone	0,0055	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,51	-1	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$

Carica di una mole di $e^- = -1,6022 \cdot 10^{-19} \times 6,022 \cdot 10^{23} = -96484 \text{ C} = -1 \text{ Faraday}$

3.2 IL MODELLO DI BOHR

Bohr ereditò dal maestro Rutherford un'idea originale e innovativa, la quale tuttavia, si scontrava con le più elementari nozioni di fisica classica: il modello planetario di Rutherford richiede che una carica elettrica (l'elettrone) giri all'interno del campo elettrico del nucleo positivo senza emettere energia. Secondo le leggi della fisica classica, l'elettrone "ruotante" dovrebbe essere progressivamente rallentato dal campo elettrico del nucleo. Esso pertanto, in un tempo brevissimo, dovrebbe precipitare sul nucleo in un percorso a spirale lungo il quale la sua energia cinetica dovrebbe progressivamente trasformarsi in energia radiante (emissione di fotoni). La realtà sperimentale è quindi in evidente contrasto con le leggi della meccanica classica. Per superare l'*impasse*, Bohr propose i due **postulati** che sono alla base della sua teoria:

1) Esistono delle orbite stazionarie che consentono all'elettrone di girare attorno al nucleo senza emettere né assorbire energia.

2) Il modulo del vettore momento angolare per un percorso circolare risulta quantizzato dalla relazione:

$$mvr = n \cdot (h/2\pi) = n \cdot \hbar ; \quad (3.2.1)$$

n, numero quantico principale, è uguale ad un numero intero positivo: 1,2,3,4...ecc.

Questo secondo postulato è particolarmente importante perché è alla base della quantizzazione del raggio e dell'energia delle orbite. L'introduzione delle condizioni di quantizzazione definite dalla (3.2.1) nelle equazioni di meccanica classica che governano il moto degli elettroni attorno al nucleo (App F), consente di calcolare il raggio delle orbite stazionarie dell'atomo di H:

$$r = n^2 \cdot 53 \text{ pm (pm = picometro} = 10^{-12} \text{ m)} . \quad (3.2.2)$$

L'equazione (3.2.2) sancisce la **quantizzazione del raggio delle orbite stazionarie**. Il valore del raggio è proporzionale al quadrato del numero quantico n . Il campo elettrico generato dalla carica positiva del nucleo determina, nel suo intorno, la formazione di un campo di forze elettrostatico conservativo. L'elettrone in questo campo possiede un'energia potenziale definita (per l'atomo H) dalla relazione:

$$E_{POT} = -k \cdot e^2 / r; \quad (3.2.3)$$

ed, essendo la E_{CIN} pari a $\frac{1}{2} k/e^2$ e la $E_{TOT} = E_{CIN} + E_{POT}$, la E_{TOT} sarà:

$$E_{TOT} = -k \cdot e^2 / 2r; \quad (3.2.4)$$

Pari quindi alla metà della E_{POT} (App F). La rappresentazione grafica della dipendenza della E_{POT} dalla distanza dell'elettrone dal nucleo è riportata in Fig 3.2.1:

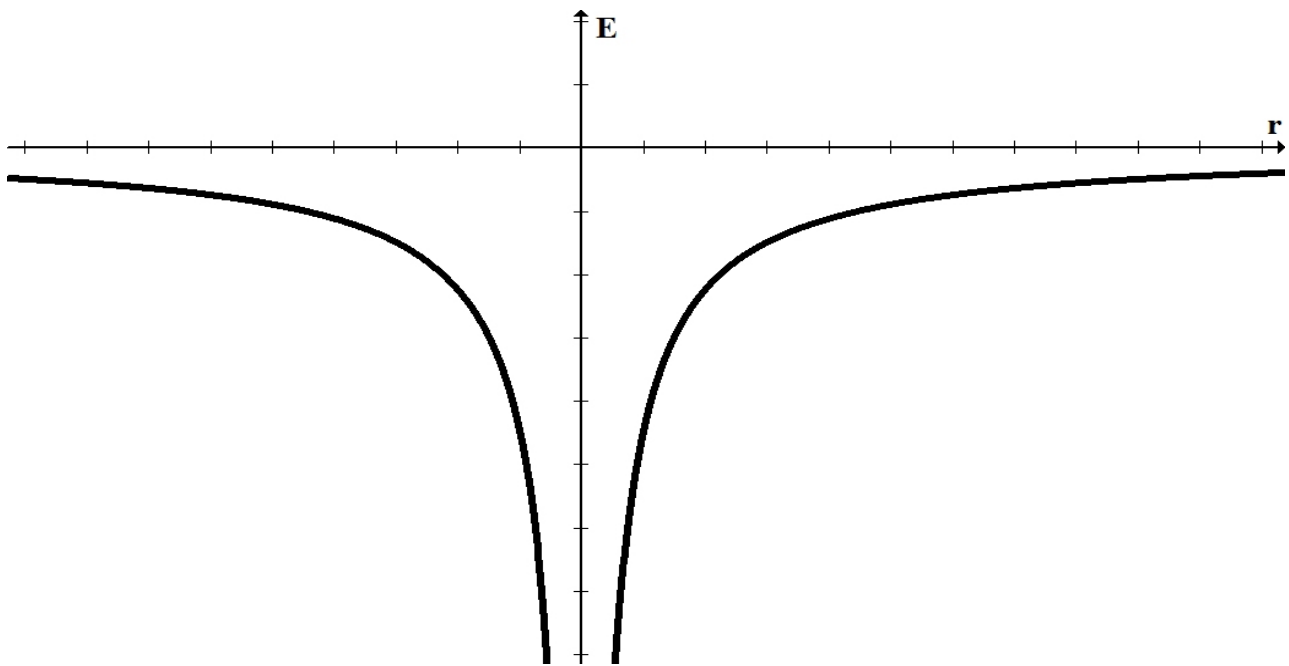


Fig 3.2.1 Energia potenziale ($E_{POT} = -ke^2/r$) in funzione del raggio dell'orbita elettronica. Il medesimo andamento è presentato dal diagramma dell'energia totale ($E_{TOT} = -ke^2/2r$).

Un diagramma qualitativamente analogo è ovviamente presentato dalla E_{TOT} . Gli elettroni quindi, nell'avvicinarsi al nucleo, cadono in una buca di energia potenziale che diventa sempre più profonda via via che il raggio delle loro orbite si accorcia. Dalla (3.2.3) si deduce che l'energia potenziale per gli elettroni di un atomo è sempre negativa e cresce sino a tendere a zero quando la distanza dal nucleo tende a ∞ . La (3.2.3) e la (3.2.4) dimostrano che E_{POT} ed E_{TOT} dipendono da r . Se in queste espressioni sostituiamo ad r il valore determinato dallo sviluppo fisico-matematico del modello di Bohr (3.2.2) otteniamo un'equazione che definisce l'energia di ciascuna orbita stazionaria in funzione del numero quantico principale n (App F):

$$E = -2,18 \cdot 10^{-18} \cdot 1/n^2 \text{ joules (J)} \quad \Rightarrow \quad E = -R_H/n^2 \text{ joules (J)} . \quad (3.2.5)$$

In conclusione Bohr riuscì a determinare il raggio e l'energia delle **orbite stazionarie** (Tab 3.2.1), cioè delle orbite che consentono all'elettrone di ruotare attorno al nucleo di idrogeno senza assorbire né emettere energia.

Tab 3.2.1 Relazione tra numero quantico principale, raggio orbitalico ed energia per i primi 4 livelli energetici dell'atomo di idrogeno.

N°quantico(n) (Livello)	Raggio (pm) = r	Energia totale (J)
1	53	$E_1 = -R_H/1 = -2,18 \cdot 10^{-18}$
2	212	$E_2 = -R_H/4 = -0,545 \cdot 10^{-18}$
3	477	$E_3 = -R_H/9 = -0,24 \cdot 10^{-18}$
4	848	$E_4 = -R_H/16 = -0,14 \cdot 10^{-18}$

Nella Fig 3.3.3, nel seguito, è riportata una ricostruzione grafica di questi risultati: l'elettrone dell'atomo di H nel suo **stato fondamentale** occupa la prima orbita e possiede una $E = -R_H$. La seconda orbita stazionaria, caratterizzata da **n** = 2, può essere raggiunta dall'elettrone proveniente dallo stato fondamentale se gli viene fornita una energia esattamente uguale alla differenza di energia (ΔE) esistente tra la seconda e la prima orbita:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -R_H/4 + R_H = 3/4 R_H . \quad (3.2.6)$$

L'energia pari al ΔE , può essere fornita all'elettrone da un fotone che possieda esattamente quella quantità di energia (il fotone è indivisibile!). Dalla relazione di Planck ($E = h \cdot \nu$, §1.8) la frequenza ν che deve possedere il fotone per promuovere il "salto" dell'elettrone è:

$$\nu = \Delta E/h = (3/4) \cdot (R_H/h) . \quad (3.2.7)$$

La seconda orbita rappresenta il primo livello eccitato di questo elettrone, uno stato instabile che l'e⁻ immediatamente abbandona per tornare al primo livello (stato fondamentale); questo passaggio avviene mediante emissione di una quantità di energia esattamente uguale al dislivello energetico tra le due orbite. Il processo di assorbimento e di emissione di fotoni (energia) accompagna sempre le variazioni di orbita (e quindi di energia) dell'elettrone. La frequenza dei fotoni assorbiti nel passaggio da un'orbita più interna (ad energia più bassa) ad un'orbita più esterna (ad energia più alta) è ovviamente identica a quella dei fotoni emessi nel passaggio inverso. E' importante ancora una volta sottolineare che l'elettrone è notevolmente selettivo nella sua interazione con i fotoni: *assorbe solo quei fotoni che hanno un'energia esattamente identica a dislivelli di energia tra due orbite.*

3.3 SPETTRI ATOMICI

Nella seconda parte del 1800 furono condotte una serie di approfondite esperienze sugli spettri di emissione e di assorbimento di gas rarefatti. Si intende per spettro un diagramma nel quale viene riportata la quantità di energia radiante assorbita/emessa da un sistema alle varie λ (invece di λ possono alternativamente essere riportate negli spettri frequenze ν o proprietà direttamente connesse quali numeri d'onda λ^{-1} , ed energia). Sperimentalmente questi spettri sono ottenuti facendo attraversare un tubo contenente il gas rarefatto, da una radiazione elettromagnetica policromatica:

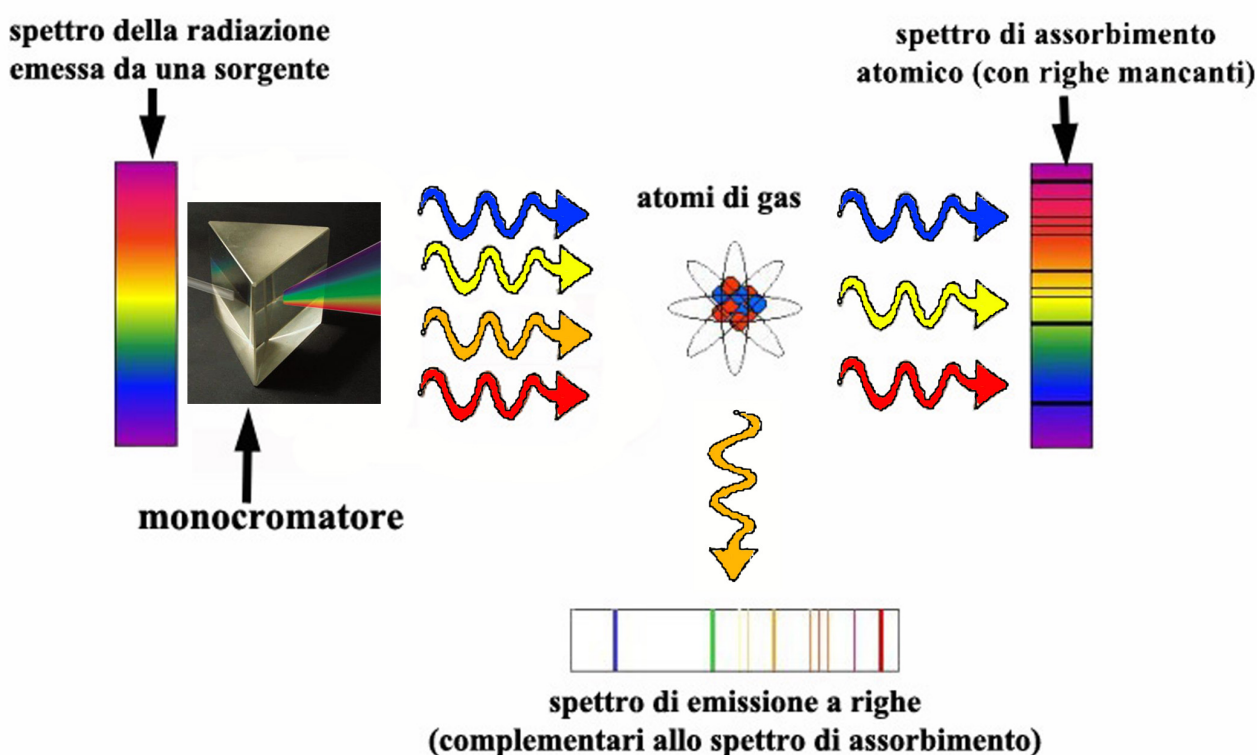


Fig 3.3.1 Schema esemplificato della spettroscopia di emissione e di assorbimento atomico. Le righe nere (mancanti) dello spettro di assorbimento hanno la stessa frequenza delle righe luminose presenti nello spettro di emissione.

lo spettro di assorbimento viene osservato su un raggio emergente collineare all'angolo di incidenza della radiazione policromatica, mentre lo spettro di emissione va osservato ad un angolo di 90° rispetto al raggio incidente allo scopo di evitare ogni sua interferenza col raggio emergente. Un prisma ottico inserito sul cammino ottico dei raggi emergenti permette di scomporre la radiazione nelle sue componenti cromatiche (differenti λ). Gli spettri di emissione e di assorbimento dei gas rarefatti appaiono **discontinui** o a **righe** (Fig 3.3.1). Le due spettroscopie sono complementari: lo spettro di assorbimento manifesta la mancanza di alcune frequenze (righe nere), quello di emissione mostra righe luminose in corrispondenza delle

medesime frequenze. Gli spettri dell'idrogeno furono oggetto di grande attenzione e studio da parte degli spettroscopisti (Fig 3.3.2).

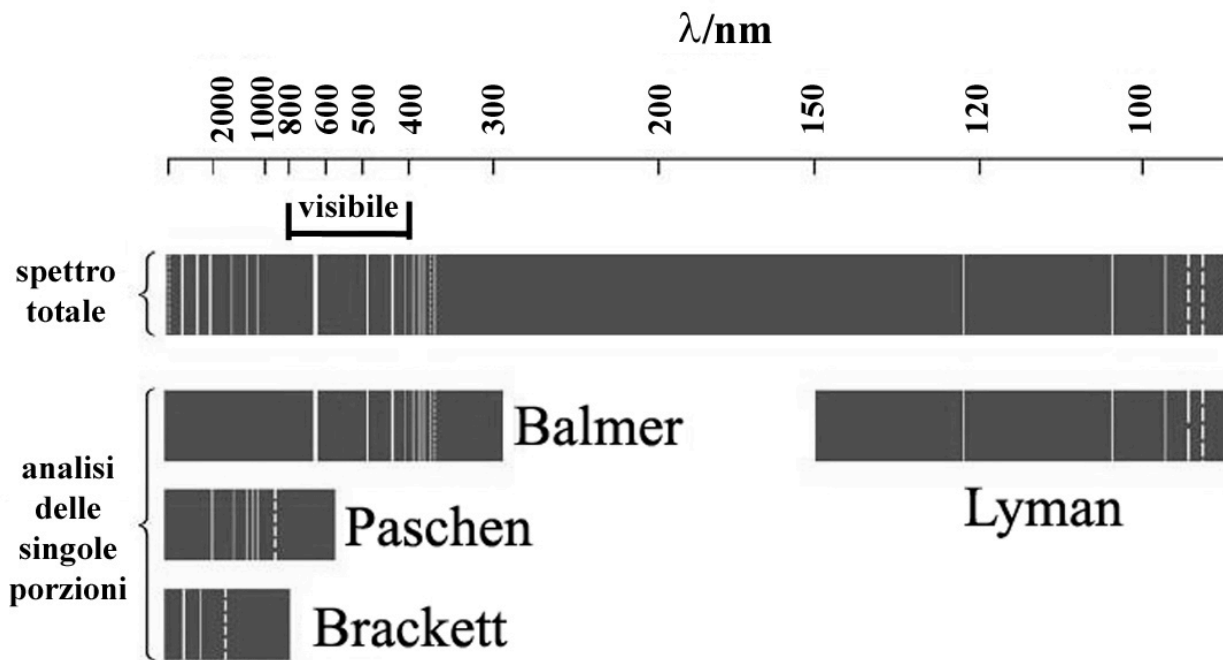


Fig 3.3.2 Spettro a righe per l'atomo di idrogeno.

Balmer prima e, più compiutamente, Rydberg alla fine dell'800, trovarono una relazione empirica mediante la quale si potevano calcolare le frequenze delle linee degli spettri di idrogeno sperimentalmente osservate:

$$\nu = R_Y \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2). \quad (3.3.1)$$

Nella (3.3.1) n_1 ed n_2 corrispondono a numeri interi piccoli ed R_Y è una costante che gli spettroscopisti calcolarono con grande precisione a partire dai dati spettrali. Nonostante l'equazione permettesse di prevedere con esattezza le frequenze dello spettro a righe, nulla era noto sul meccanismo che dava origine al fenomeno. La teoria di Bohr interpreta le linee spettrali come il risultato dell'interazione della radiazione elettromagnetica con elettroni del gas attraversato. I fotoni incidenti vengono utilizzati per promuovere transizioni elettroniche da orbite più stabili ad orbite di energia più alta (assorbimento), il ritorno degli e^- a livelli inferiori si accompagna al rilascio di fotoni (emissione): n_1 e n_2 rappresentano i numeri quantici delle orbite elettroniche coinvolte nelle transizioni. La frequenza dei fotoni emessi/assorbiti deve corrispondere a 'pacchetti di energia' capaci di coprire esattamente il dislivello energetico tra due orbite: $\nu = \Delta E/h$ (Planck §1.8). Le differenze di energia calcolate teoricamente dall'equazione di Bohr (3.2.5) per differenti valori di n , divise per la costante di Planck h , danno valori di frequenza identici a quelli osservati dagli spettroscopisti e calcolati mediante la (3.3.1). Infatti il valore della costante di Rydberg R_Y , diviso per la costante di Planck h , risulta praticamente identico alla costante di Bohr R_H delle equazioni (3.2.5-7) :

$$R_Y = R_H/h = \frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{J}}{6,6 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}} = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} (\text{Hz}) . \quad (3.3.2)$$

L'esatta corrispondenza del valore della costante derivante dal calcolo (R_H/h), con il valore della costante sperimentalmente determinata dagli spettri (R_Y), fu e rimane un forte supporto alla teoria di Bohr. La Fig 3.3.3 evidenzia un'importante caratteristica degli spettri di emissione. Il ritorno al livello fondamentale (differentemente dalla eccitazione) può avvenire attraverso due differenti percorsi: un primo diretto collega stato eccitato e livello fondamentale mediante un unico salto con emissione di fotoni di frequenza $\nu = \Delta E/h$, un secondo si realizza attraverso una sequenza a cascata di salti successivi ad ognuno dei quali corrisponde l'emissione di un fotone di specifica frequenza. L'insieme dei fotoni emessi da elettroni eccitati per tornare al 1° ($n = 1$), al 2° ($n = 2$), al 3° ($n = 3$), al 4° ($n = 4$) livello energetico, va a costituire la banda associata al nome di uno spettroscopista: Lyman ritorno al 1°, Balmer al 2°, Paschen al 3°, Brackett al 4°. I tempi di eccitazione e rilassamento elettronico sono, per qualsiasi transizione elettronica, brevissimi (inferiori al picosec).

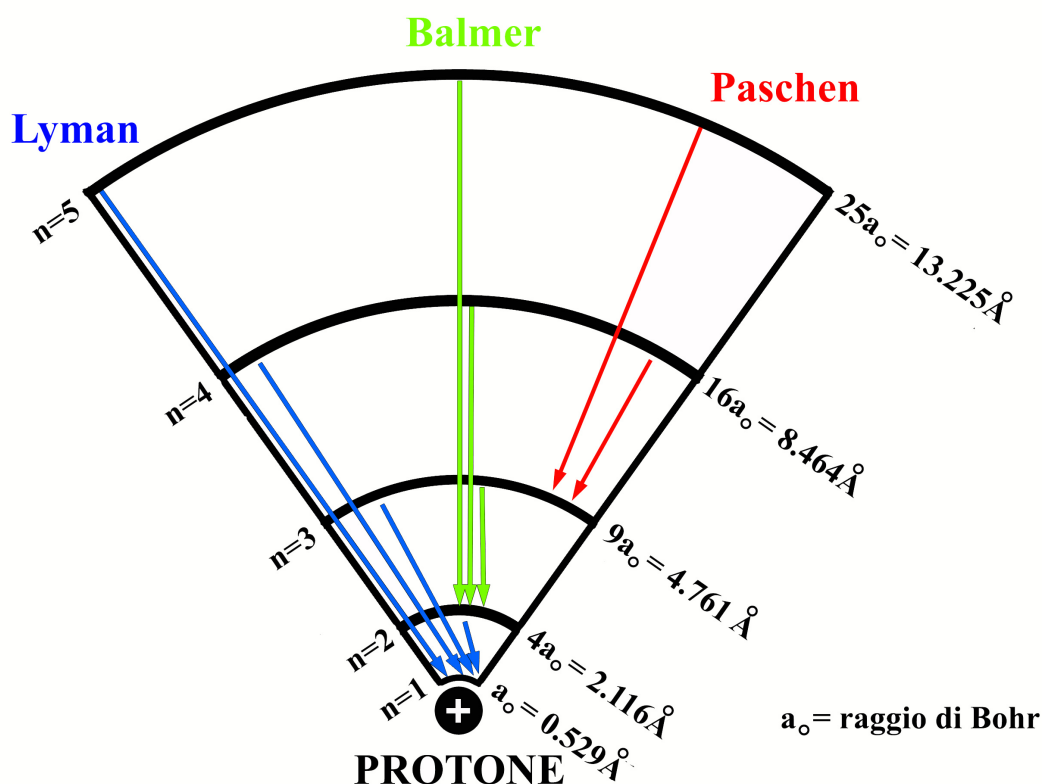


Fig 3.3.3. Rappresentazione schematica delle righe di emissione per l'atomo di idrogeno in accordo al modello di Bohr.

*N. B. Per fedeltà storica ricordiamo che l'equazione di Rydeberg riporta le frequenze in numeri d'onda $\lambda^{-1} = \nu/c$. Esprimerla in frequenze ν permette tuttavia un più immediato raffronto tra le equazioni di Bohr e Rydeberg. **La capacità di interpretare gli spettri atomici ebbe un peso fondamentale per il successo della teoria di Bohr.***

3.4 NUMERI QUANTICI

La teoria di Bohr rappresenta una tappa fondamentale del pensiero scientifico moderno. Essa, tuttavia, presenta il limite di applicare concetti di meccanica classica ad una particella subatomica come l'elettrone, mescolandoli ad una descrizione quantistica. **Sommerfield**, **Zeeman** ed altri allievi di Bohr diedero un notevole contributo all'affinamento e completamento del modello, che tuttavia deve essere abbandonato per una più rigorosa descrizione della struttura atomica.

L'orbita circolare, osservò Sommerfield, è in realtà un'eccezione per un modello planetario; l'orbita più comune è l'ellittica. Mentre è sufficiente un diametro per definire un cerchio, sono necessari due diametri per parametrare un'ellisse. Ognuno di questi è soggetto alla quantizzazione. Pertanto è necessario introdurre, per il secondo diametro, un nuovo numero quantico. Questo numero quantico, è denominato **azimutale (o secondario)** ed è contraddistinto dalla lettera ℓ ; esso definisce la ellitticità dell'orbita elettronica (il rapporto tra i diametri); ℓ può assumere tutti i valori interi positivi che vanno da 0 per le orbite circolari, ad $(n - 1)$ per le più schiacciate.

Un terzo numero quantico, denominato magnetico ed indicato con m o più correttamente m_ℓ , fu introdotto per interpretare l'**effetto Zeeman**. Questo effetto, osservato in presenza di un campo magnetico, è la separazione di singole righe dello spettro in più linee. Ad ogni carica ruotante, infatti, è associato un momento magnetico orbitalico (MAO) rappresentato da un vettore perpendicolare al piano dell'orbita (ℓ è il modulo di questo vettore). L'orientazione del vettore ℓ è regolamentata dai valori che può assumere la sua proiezione lungo un asse di riferimento; m_ℓ può assumere tutti i valori interi positivi e negativi che vanno da $+\ell$ a $-\ell$, 0 incluso. Il massimo valore di m_ℓ , pari ad ℓ , è assunto quando il vettore ℓ è parallelo all'asse sul quale è proiettato; il valore 0 corrisponde ad una orientazione perpendicolare all'asse, $-\ell$ quando è parallelo, ma con verso opposto, e così via. Ad ognuno dei valori di m_ℓ corrisponde una differente orientazione del vettore ℓ e quindi del piano dell'orbita (cui ℓ è sempre perpendicolare) (Fig 3.4.1). In assenza di campo magnetico l'energia di ognuna delle orientazioni è identica (orbite degeneri). Il campo magnetico "rompe" la degenerazione, quindi ad ognuna delle orientazioni del vettore momento magnetico (e conseguentemente del piano delle orbite ad esso perpendicolare), spetterà un'energia leggermente differente. Questo determina, per righe singole di orbite p degeneri, lo "splitting" in tre differenti linee ravvicinate, una per ognuno dei valori di m_ℓ .

L'esistenza di ℓ , comporterebbe un n° di transizioni elettroniche teoriche molto più alto di quello sperimentalmente osservato. Il n° è di fatto severamente limitato dalla cosiddetta "**regola di selezione**" che permette solo transizioni corrispondenti a variazioni di ℓ pari a ± 1 escludendo tutte le altre (da orbite centro simmetriche g ad orbite non centro simmetriche u , o viceversa, vedi §4.4).

In sintesi: i numeri quantici ‘quantizzano’, ovvero rendono discontinua, una proprietà fisica delle orbite elettroniche: n la dimensione; ℓ lo schiacciamento (ellitticità), m_ℓ l’orientamento spaziale.

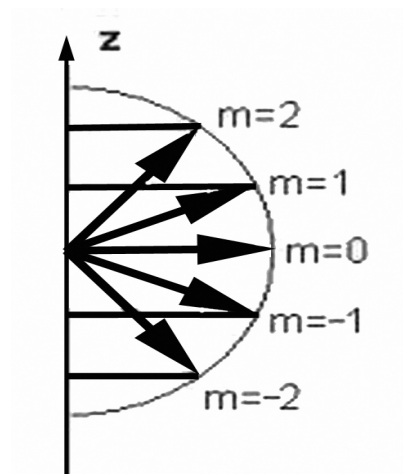


Fig 3.4.1 Vettori del momento angolare orbitalico (MAO) e loro proiezioni lungo l’asse z per orbite con gli stessi numeri quantici principale e secondario (n e ℓ).

3.5 PRINCIPIO DI ESCLUSIONE E SPIN ELETTRONICO

Le funzioni d’onda di particelle identiche possono solo essere “simmetriche” (bosoni) o “anti-simmetriche” (fermioni) per scambio di particelle. Per rendere antisimmetriche le funzioni d’onda di due elettroni (fermioni) che occupano il medesimo stato quantico, **Pauli** (1925) fu costretto ad introdurre un quarto numero quantico, denominato di spin. In termini di fisica classica, così come il vettore m_ℓ quantizza il moto orbitalico di un elettrone, il vettore m_s (numero quantico di spin) quantizza il moto di rotazione attorno al proprio asse in relazione ai due possibili valori di $m_s = \pm 1/2$. Pittorialmente, i due valori possono essere rappresentati da vettori di verso opposto generati dalla rotazione dell’elettrone intorno al proprio asse. Il principio limita a **due** gli elettroni che possono occupare la medesima orbita escludendo la eventualità di un terzo.

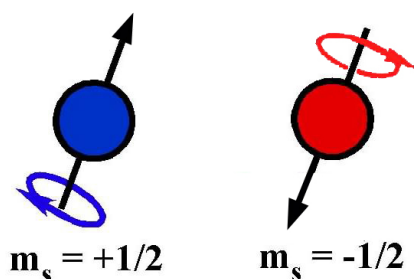


Fig 3.5.1 Una coppia di elettroni della stessa orbita possiede momento di spin opposto.

NUMERI QUANTICI E PARAMETRI QUANTIZZATI (SCHEMA RIASSUNTIVO)

1) **Numero quantico principale n** : “quantizza” il raggio, e quindi, l’energia dell’elettrone. Può assumere solo valori positivi interi: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

2) **Numero quantico azimutale ℓ** : “quantizza” lo schiacciamento di una orbita, meglio intesa oggi come forma. Assume tutti i **valori interi positivi compresi tra $(n - 1)$ e 0** . Il valore $\ell = 0$ (*s*) definisce orbite sferiche, $\ell = 1$ (*p*) orbite bilobate, il valore $\ell = 2$ (*d*) orbite a quadrifoglio o quadrifogli composti (Fig 4.4.1), agli *f*) corrispondono orbite più complesse la cui descrizione è di là degli obiettivi di questo testo.

3) **Numero quantico magnetico m o m_ℓ** : “quantizza” l’orientazione spaziale dell’orbita. Assume tutti i **valori interi positivi e negativi compresi tra $+\ell$ e $-\ell$, incluso lo 0** .

4) **Numero quantico di spin s o m_s** : “quantizza” il momento angolare di spin (rotazione elettronica intorno al proprio asse).

Con riferimento ai **livelli energetici** delle varie orbite possiamo dire che:

n definisce il livello energetico.

ℓ definisce il n° di sottolivelli per ogni livello. Il n° di sottolivelli di ogni livello è sempre uguale ad n (per $n = 1$ uno, per $n = 2$ due, per $n = 3$ tre, ecc.).

m_ℓ definisce la ‘degenerazione’ di ogni sottolivello, cioè il n° di orbite con uguale energia presenti in ogni sottolivello. Il n° di orbite in ogni sottolivello, è $(2\ell + 1)$.

Esempio: per $n = 3$ (terzo livello) ci sono 3 sottolivelli in corrispondenza del fatto che ℓ può assumere i valori $0, 1, 2$ [interi positivi tra 0 e $(n - 1)$]. Il sottolivello *s* ($\ell = 0$) è una volta degenere, il sottolivello *p* ($\ell = 1$) è 3 volte degenere, il sottolivello *d* ($\ell = 2$) è 5 volte degenere, per un totale di 9 orbite (18 elettroni) :

$n = 3$	$\ell = 0$ (<i>s</i>); una volta degenere	$m_\ell = 0; 3s$
$n = 3$	$\ell = 1$ (<i>p</i>); tre volte degenere	$m_\ell = -1; 3p_x$
		$m_\ell = 0; 3p_y$
		$m_\ell = 1; 3p_z$
$n = 3$	$\ell = 2$ (<i>d</i>); cinque volte degenere	$m_\ell = -2; 3d_{xy}$
		$m_\ell = -1; 3d_{xz}$
		$m_\ell = 0; 3d_{yz}$
		$m_\ell = 1; 3d_{z^2}$
		$m_\ell = 2; 3d_{x^2 - y^2}$

Tabella 3.5.1 Numeri quantici ed orbite elettroniche dei primi 4 livelli energetici.

n (principale)	ℓ (azimutale)	m_ℓ(magnetico)	Denominazione orbita	Degenerazione del livello
1	0	0	<i>1s</i>	1
2	0	0	<i>2s</i>	1
2	1	-1, 0, 1	<i>2p</i>	3
3	0	0	<i>3s</i>	1
3	1	-1, 0, 1	<i>3p</i>	3
3	2	-2,-1,0,1,2	<i>3d</i>	5
4	0	0	<i>4s</i>	1
4	1	-1,0,1	<i>4p</i>	3
4	2	-2,-1,0,1,2	<i>4d</i>	5
4	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	<i>4f</i>	7

3.6 GLI ATOMI POLIELETTRONICI

L'atomo di H è ovviamente il più semplice. Tutti gli altri presentano una architettura delle orbite elettroniche analoga nell'ambito di una complessità crescente imposta da interazioni elettrostatiche che, oltre all'attrazione nucleo-elettrone, devono anche tenere in considerazione le interazioni tra gli elettroni. Possiamo semplicisticamente immaginare (§6.1) gli atomi come entità diverse, costituite con i medesimi ingredienti di base: **protoni, neutroni ed elettroni**. Il modello dell'**aufbau** (in tedesco costruzione) propone di costruire gli atomi a partire dal più semplice, secondo una procedura che prevede di aggiungere in successione un protone al nucleo ed un elettrone al mantello (in vero, al nucleo sono anche aggiunti neutroni). In questo processo di "costruzione" (ovviamente fittizio) gli e^- degli atomi polielettronici vanno ad occupare orbite cui compete un livello energetico sempre più alto a partire dal più basso. Per comprendere le proprietà chimiche e fisiche di un atomo, è fondamentale specificare quali di questi livelli sono occupati, definire cioè la sua **configurazione elettronica**. Il riempimento elettronico ha luogo nel rispetto di quattro fondamentali regole:

- 1) si riempie prima il livello con n più basso;*
- 2) all'interno del medesimo livello si riempie prima il sottolivello definito dal numero quantico azimutale (ℓ) più basso (I regola di Hund);*
- 3) le orbite degeneri (con la stessa energia) si riempiono seguendo il principio della massima molteplicità (II regola di Hund);*
- 4) il riempimento avviene in ottemperanza al principio di esclusione di Pauli.*

Nello Schema 3.6.1 è riportato l'ordine di riempimento delle orbite. I sottolivelli d, f , ecc. hanno la caratteristica di riempirsi dopo il sottolivello s con numero quantico principale più alto. Il riempimento dei livelli $3d, 4d, 5d$, come ultime orbite, corrisponde ad elementi metallici definiti rispettivamente della I, II, e III serie di transizione. Il riempimento dei livelli $4f$ e $5f$ corrisponde agli elementi metallici delle terre rare, denominati rispettivamente lantanidi ($4f$) ed attinidi ($5f$).

Alcune configurazioni elettroniche conferiscono, all'atomo (o agli ioni) che la assumono, una particolare stabilità. La più nota ed importante è sicuramente quella dell'**ottetto** ($ns^2 np^6$), struttura fondamentale per interpretare il comportamento chimico di molti elementi.

Schema 3.6.1 Rappresentazione di configurazioni elettroniche di N, Ca e Ge.

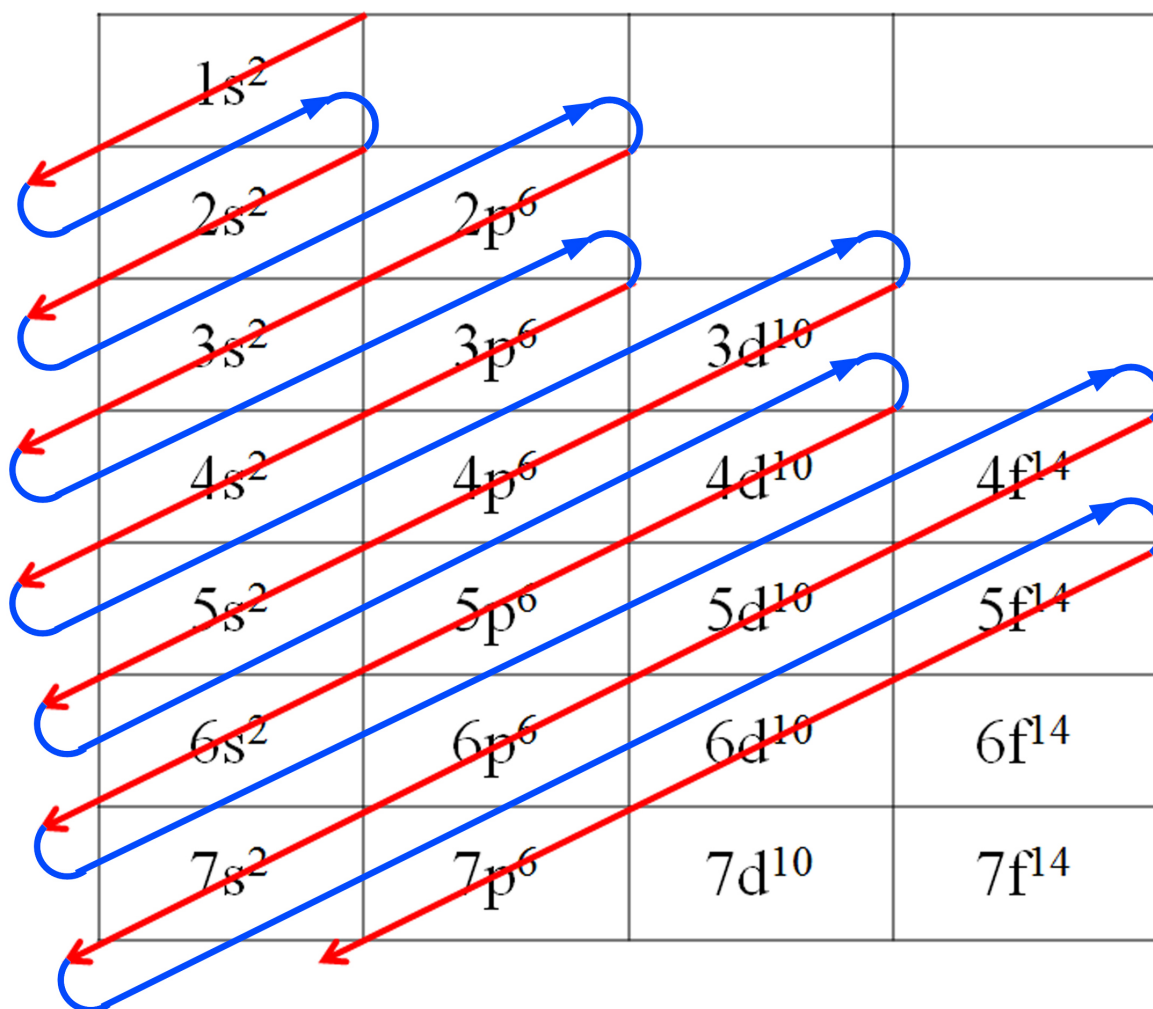
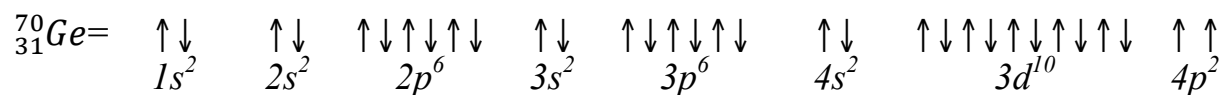
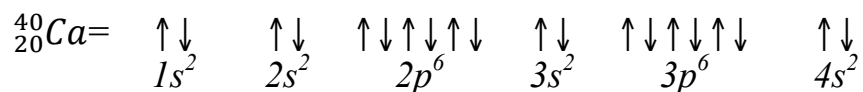
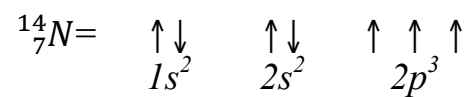


Figura 3.6.1 Riempimento delle orbite in ordine di energie crescenti secondo la cosiddetta regola delle diagonali (in alto le orbite con energia più bassa).

CAPITOLO 4

DALLE ORBITE AGLI ORBITALI

4.1 DE BROGLIE (DUALISMO PARTICELLA-ONDA)

Planck (corpo nero) ed Einstein (fotoemissione) dimostrarono che la radiazione elettromagnetica manifesta in alcuni fenomeni carattere di corpuscolo in accordo con una natura duale di onda (evidenziata dai fenomeni di ottica fisica) e di corpuscolo (evidenziata dai fenomeni di interazioni con la materia) (§1.8). De Broglie (1924) intuì che il dualismo deve essere esteso anche a particelle materiali (di massa diversa da zero) le cui caratteristiche ondulatorie, tuttavia, diventano evidenti solo per masse subatomiche. Eguagliando i secondi membri delle equazioni di Planck ($E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$) ed Einstein ($E = mc^2$), De Broglie dedusse l'equazione che correla la λ dei fotoni al modulo del rispettivo vettore quantità di moto (mc): $hc/\lambda = mc^2$; da cui $\lambda = h/mc$. Sostituendo al modulo del vettore quantità di moto del fotone (mc) quello di una particella materiale (mv) con velocità $v < c$, De Broglie ottenne un'equazione utile a calcolare il valore della lunghezza d'onda associata ad una specifica particella:

$$\lambda = h/mv \quad \text{(EQUAZIONE DI DE BROGLIE)} . \quad (4.1.1)$$

(h = costante di Planck, mv = modulo del vettore quantità di moto della particella).

In base alla (4.1.1) ad un oggetto di 1 kg di massa che si muove alla velocità di 1 m/s, è associata un'onda di lunghezza pari a $6.6 \cdot 10^{-34}$ m, un valore così piccolo che nessuno strumento potrebbe oggi misurare. **Davisson e Germer**, alcuni anni dopo (1927), ottennero una verifica sperimentale della equazione di De Broglie mediante immagini di diffrazione di un fascio di elettroni monocromatici (Fig 4.1.1).

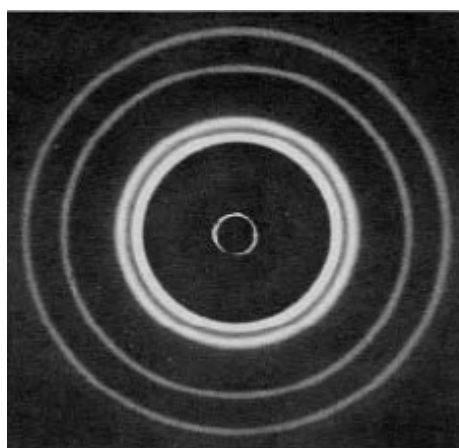


Fig 4.1.1 Prime figure di diffrazione degli elettroni (su lastre) che ne dimostrano la natura parzialmente ondulatoria.

La (4.1.1) fornisce una giustificazione teorica ai postulati di Bohr. La circonferenza ($2\pi \cdot r$) delle orbite stazionarie deve contenere un numero intero di λ (Fig 4.1.2). Se

così non fosse l'onda, non stazionaria, interferirebbe con sé stessa annullandosi. In termini matematici:

$$2\pi \cdot r = n \cdot \lambda; \quad (4.1.2)$$

con n numero intero. Sostituendo a λ il valore h/mv (4.1.1) abbiamo:

$$2\pi \cdot r = n \cdot (h/mv). \quad (4.1.3)$$

Arrangiando la (4.1.3) si ottiene la (3.2.1) espressione che è alla base del postulato della quantizzazione del modulo del vettore momento angolare dell'elettrone (§3.2): **$mvr = n (h/2\pi)$** . Il postulato diventa così una condizione matematica imposta dalla necessità di contenere nell'orbita stazionaria un numero intero di lunghezze d'onda.

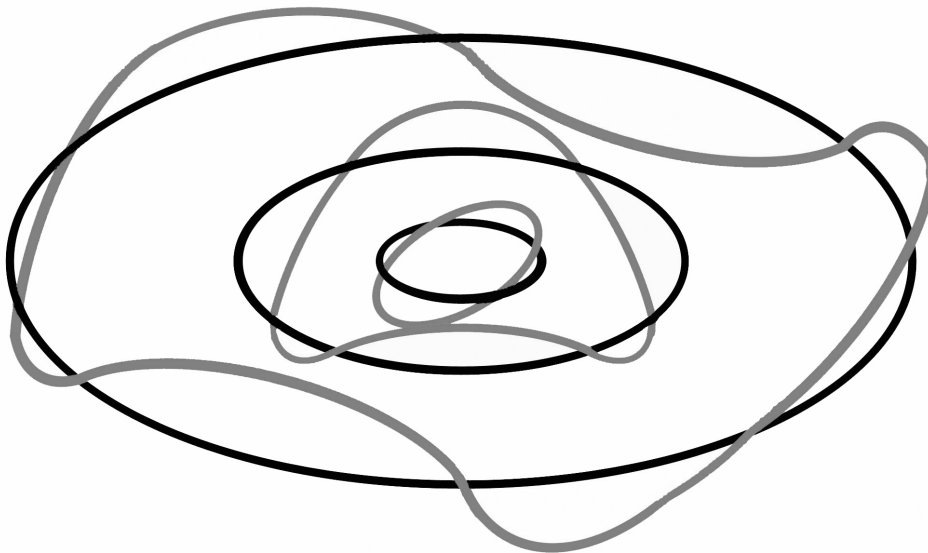


Fig 4.1.2 Orbite stazionarie rappresentate in due dimensioni con $n = 1,2,3$.

4.2 PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE (HEISENBERG 1927)

Il principio di indeterminazione è una di quelle leggi della fisica che travalica i confini della scienza per investire il campo della filosofia (d'altro canto le due scienze hanno comune origine). Esso stabilisce **l'impossibilità di conoscere contemporaneamente posizione e quantità di moto di una particella**. Questo può essere compreso facilmente se pensiamo che per rivelare la posizione di un oggetto è necessario che esso interagisca con un fotone. La raccolta di un fotone da parte di un opportuno rivelatore ci informa sulla posizione dell'oggetto in esame. Poiché la velocità della luce ha un valore finito, l'informazione portata dal fotone, giunge al

rivelatore in un tempo successivo all'interazione con l'oggetto. Questo significa che l'oggetto, nel momento in cui arriva l'informazione su posizione e quantità di moto, le ha già cambiate in modo imprecisato e imprecisabile. (Fig 4.2.1).

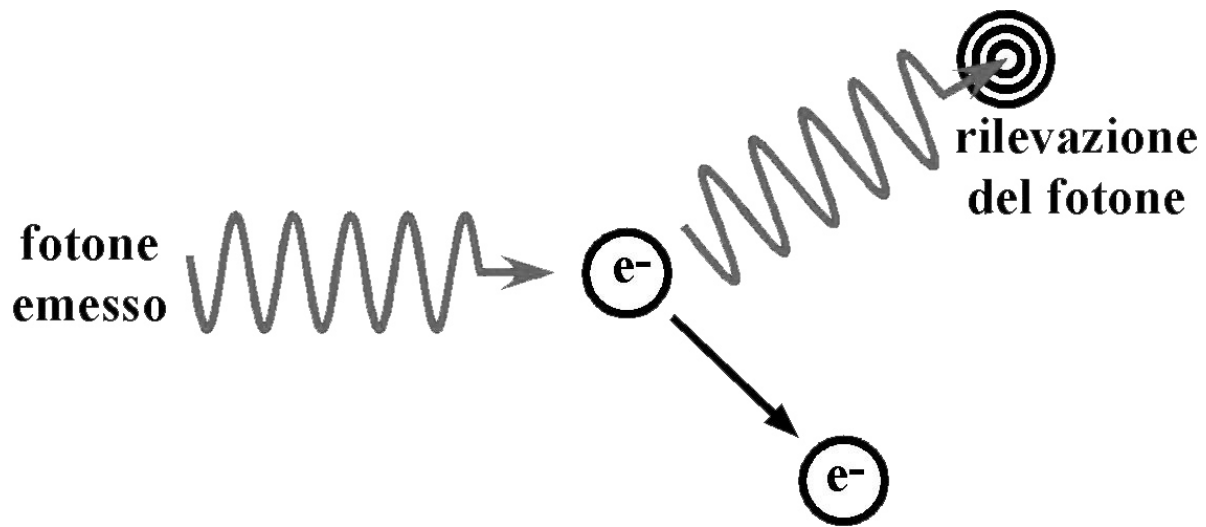


Fig 4.2.1 La misura della posizione di un elettrone tramite l'interazione con il fotone (effetto Compton) provoca l'inevitabile spostamento di questa particella.

Nonostante il principio di indeterminazione, come abbiamo appena fatto, sia presentato sovente come impossibilità di interagire col sistema senza in qualche modo perturbarlo, esso ha una valenza più profonda in quanto la indeterminatezza è una fondamentale caratteristica del nostro universo a prescindere dalle interferenze imposte dalle misurazioni. Una più corretta enunciazione del principio è rappresentata dall'equazione mediante la quale Heisenberg mise in relazione l'incertezza della posizione e della quantità di moto di una particella:

$$\Delta(mv_x) \cdot \Delta x \geq h/4\pi ; \quad (4.2.1)$$

dove $\Delta(mv_x)$ rappresenta l'indeterminatezza della quantità di moto per una particella che si muove lungo l'asse x ; Δx rappresenta l'indeterminatezza della posizione della stessa particella. L'equazione indica che non possiamo mai conoscere contemporaneamente posizione e quantità di moto di una particella subatomica. Il principio di indeterminazione può essere anche enunciato mediante un'equazione equivalente che mette in relazione l'intervallo di tempo durante il quale si osserva un processo e l'energia coinvolta:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/4\pi . \quad (4.2.2)$$

L'incertezza di un evento nel tempo Δt risulta collegata alla incertezza di energia ΔE allo stesso modo in cui l'incertezza della posizione Δx è collegata all'incertezza della quantità di moto $\Delta(mv_x)$. Nella (4.2.2) l'incertezza di posizione diventa incertezza di tempo e l'incertezza di quantità di moto diventa incertezza di energia. L'equazione

esprime il concetto secondo il quale non è possibile conoscere contemporaneamente l'energia della particella ed l'istante nel quale la particella possiede quella energia. Il prodotto delle due indeterminatezze è costante; esse sono quindi inversamente proporzionali. Dunque la precisione con la quale possiamo conoscere una delle due grandezze indeterminate diventa massima quando facciamo tendere a infinito l'indeterminatezza dell'altra. Questo significa che quando allarghiamo ad un vasto intervallo l'incertezza di tempo (o ad una vasta area l'incertezza di posizione) possiamo valutare con notevole precisione l'energia di un elettrone. In termini matematici utilizzando per descrivere il moto degli elettroni onde stazionarie nelle quali non è presente la variabile temporale è possibile determinare con esattezza i valori di energia delle funzioni orbitaliche (§4.3). Il principio di indeterminazione evidenzia l'impossibilità di prevedere in anticipo il percorso di una particella (si può parlare solo di probabilità di una certa orbita). Sancisce, oltre che da un punto di vista scientifico anche filosofico, che il nostro universo è indeterministico (stocastico cioè probabilistico). Alla determinatezza (certezza) della fisica classica, il principio di indeterminazione, contrappone la probabilità, ovvero la casualità.

P.S. Einstein rifiutava l'idea di un universo stocastico. Celebre la sua frase: 'Dio non gioca ai dadi con l'Universo!'. Meno nota la risposta di Heisenberg: 'Non vorrai insegnare a Dio come programmare l'Universo!'.

Lettura. Il vuoto e le particelle virtuali

Secondo la cosiddetta teoria dei campi, tutte le interazioni sono il risultato dello scambio di particelle mediatrici. Le cariche elettriche scambiano fotoni, i nucleoni (interazione forte) scambiano mesoni, tanto più numerosi e pesanti quanto più i nucleoni sono vicini. Le particelle mediatrici sono dette virtuali, esse non hanno autonoma esistenza, ma per assicurare lo scambio vengono create dall'una ed immediatamente assorbite dall'altra entità interagente. Il principio di indeterminazione interpreta come sia possibile la formazione di queste particelle virtuali anche in assenza di un'energia sufficiente per la loro creazione. Gli scambi di particelle virtuali debbono avvenire entro tempi (Δt) inversamente proporzionali alle loro masse ($\Delta E \cdot \Delta t \geq h/4\pi$). Le più pesanti (mesoni e weakon §1.7), nel brevissimo tempo strappato alla indeterminatezza, possono solo coprire spazi ristretti (scambio tra particelle molto vicine). Lo scambio di fotoni virtuali può invece avvenire su distanze praticamente illimitate: la minima energia richiesta per la loro creazione (privi di massa), consente loro un tempo di esistenza (Δt) sufficiente a coprire, alla velocità della luce, distanze enormi. La creazione e distruzione di particelle nel vuoto è un processo continuo che può avvenire anche in assenza di adroni interagenti. Questo rende il vuoto una entità dinamica e pulsante che assolve un ruolo ben più complesso di quello di mero contenitore di fenomeni fisici. Esiste una moderna teoria quantistica che interpreta lo spazio-tempo come una reale entità fisica costituita da quanti indivisibili di successive, estremamente piccole, grandezze.

4.3 EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Schrödinger utilizzò i concetti espressi da De Broglie ed Heisenberg per elaborare un'equazione che descrivesse il comportamento degli elettroni in modo analogo a quanto avviene per le onde. Nella sua forma più semplice ($E_{POT} = 0$) l'equazione di Schrödinger assume la forma:

$$E \cdot \psi = H \cdot \psi ; \quad (4.3.1)$$

la (4.3.1) è una equazione differenziale nella quale H rappresenta un "operatore matematico" (Hamiltoniano). Questo operatore "ordina" di eseguire sulla funzione posta alla sua destra (ψ) una operazione di derivazione doppia (la funzione ψ deve cioè essere derivata due volte). Risolvere una equazione differenziale significa trovare una funzione ψ che la soddisfi. Sono ad esempio soluzioni della (4.3.1) tutte le funzioni che derivate due volte danno sé stesse moltiplicate per una costante. Funzioni come quelle trigonometriche o esponenziali [$\cos(x)$, $\sin(x)$, e^x , e^{-x}] (estese alle tre coordinate cartesiane) sono pertanto possibili soluzioni della (4.3.1). Le funzioni che soddisfano la (sono soluzioni della) equazione di Schrödinger sono dette **autofunzioni**, oppure **funzioni orbitaliche**, o più semplicemente **orbitali**. I corrispondenti valori di E sono definiti **autovalori** e rappresentano le energie che competono ai rispettivi orbitali. *L'orbitale quindi altro non è che una funzione matematica, che assume valori differenti nei vari punti dello spazio secondo una precisa relazione algebrica.* In coordinate polari (r , θ e ϕ), un'autofunzione può essere espressa come prodotto di tre termini distinti, ciascuno dipendente solo da una delle tre coordinate polari:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) ; \quad (4.3.2)$$

$R(r)$ rappresenta la parte **radiale** (vedi §4.5), mentre $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ rappresentano la componente **angolare** della funzione d'onda. Oltre al vincolo matematico posto dall'operatore matematico, la funzione d'onda per essere soluzione dell'equazione di Schrödinger è necessario che sia: **continua**, **finita** e **univoca**. La autofunzione in coordinate polari per l'orbitale $1s$ è:

$$\psi_{1s} = A \cdot e^{-r/r_0} ; \quad (4.3.3)$$

con A costante corrispondente al valore massimo che la funzione assume in corrispondenza di $r = 0$, ed r_0 valore di raggio più probabile. La mancanza della componente angolare determina la nota simmetria sferica di questo orbitale. Per gli orbitali $2p$ le auto funzioni risolutive sono:

$$\psi_{2px} = \frac{r}{2\sqrt{6} \cdot r_0^{5/2}} e^{(-r/2r_0)} \cdot \frac{3}{4\pi} \sin \theta \cos \varphi ; \quad (4.3.4)$$

$$\psi_{2py} = \frac{r}{2\sqrt{6} \cdot r_0^{5/2}} e^{(-r/2r_0)} \cdot \frac{3}{4\pi} \sin \theta \sin \varphi ; \quad (4.3.5)$$

$$\psi_{2pz} = \frac{r}{2\sqrt{6} \cdot r_0^{5/2}} e^{(-r/2r_0)} \cdot \frac{3}{4\pi} \cos \theta . \quad (4.3.6)$$

La presenza di una parte angolare impone alle autofunzioni p una simmetria non sferica; esse inoltre hanno un nodo angolare in corrispondenza del nucleo, si annullano cioè corrispondenza di $r = 0$ perché la parte angolare della funzione si annulla. Tale caratteristica è comune a tutte le autofunzioni che hanno una componente angolare, cioè a tutte le funzioni orbitaliche che non siano s . Le funzioni s invece assumono un valore massimo in corrispondenza del nucleo; questo conferisce agli elettroni di orbitali di legame con carattere s (§6.8) la capacità di leggere e trasmettere al nucleo legato informazioni sulle proprietà magnetiche dei nuclei. A prescindere dalla lettura matematica è possibile associare alla funzione orbitalica (autofunzione) un significato fisico più facilmente comprensibile: **il quadrato dell'autofunzione è, in ogni punto dello spazio, proporzionale alla probabilità di trovare l'elettrone in quel punto.** La probabilità P di trovare un elettrone all'interno di un elemento di volume infinitesimo dv , è proporzionale al prodotto del quadrato della autofunzione ψ^2 per il volume infinitesimo dv :

$$P \propto \psi^2 \cdot dv ; \quad (4.3.7)$$

$\psi^2 \cdot dv$ diventa uguale alla probabilità solo per funzioni normalizzate. La normalizzazione comporta la moltiplicazione della autofunzione per una costante detta di normalizzazione. Per autofunzioni normalizzate l'integrale di $\psi^2 \cdot dv$ esteso a tutto lo spazio, corrisponde alla certezza di trovare l'elettrone. Per cui:

$$\int_{-\infty}^{\infty} N\psi^2 \cdot dv = 1; \text{ dove } N^{1/2} \text{ è la costante di normalizzazione di } \psi. \quad (4.3.8)$$

E' interessante osservare che ad un solo autovalore possono a volte corrispondere più autofunzioni cioè orbitali. Questi orbitali sono detti **degeneri**; pur essendo tra loro diversi, presentano lo stesso livello energetico (gli orbitali $2p$ sono tre, ma sono tutti legati ad uno stesso autovalore).

4.4 RAPPRESENTAZIONI GRAFICHE DI ORBITALI

La definizione di orbitali come funzioni matematiche (autofunzioni) è poco adatta ad una descrizione elementare del comportamento degli elettroni. Didatticamente molto più efficaci sono alcune loro descrizioni grafiche. La più comune ed esplicita è quella delle **superficie limite** (Fig 4.4.1): *la superficie all'interno della quale esiste il 90% di probabilità di trovare l'elettrone*. Riferendosi alla (4.3.7), l'integrale esteso alla superficie limite dell'orbitale, è pari a 0,9. Le superficie limite costituiscono una ottima rappresentazione della forma degli orbitali. Analogo risultato potrebbe essere ottenuto riportando superfici limite corrispondenti a differenti percentuali di densità elettroniche (80%, 70%, 60%, ecc.). Rappresentazioni grafiche molto comuni degli orbitali sono quelle che riportano superfici di isodensità elettronica, cioè superfici lungo le quali il quadrato della funzione d'onda assume valori costanti. Analoghe rappresentazioni riportano superfici lungo le quali il valore assoluto della funzione d'onda assume valore costante. Quest'ultima rappresentazione permette di valutare il segno assunto dalla funzione ψ nei vari punti dello spazio, evidenziando così importanti caratteristiche di simmetria degli orbitali non desumibili dalle analoghe rappresentazioni di densità elettronica. Gli orbitali con ℓ pari ($\ell = 0$ s; $\ell = 2$ d; $\ell = 4$ g; ecc.) sono funzioni pari (gerade, g); in queste funzioni il segno della funzione non cambia per un'operazione di inversione rispetto al centro. Gli orbitali con ℓ dispari ($\ell = 1$ p; $\ell = 3$ f; $\ell = 5$ h; ecc....) sono dispari (ungerade u), cambiano segno per un'operazione di inversione rispetto al centro (Fig 4.4.1). Le superfici a uguale valore di ψ sono simili, ma non identiche a quelle ad uguale valore di ψ^2 . Ad esempio le superfici ψ di un orbitale p assumono la forma bilobata allungata, mentre le analoghe superfici ψ^2 sono quasi due sfere contrapposte (vedi Fig 4.4.2 in basso orbitale $2pz$). Analoghe curve rappresentano la parte angolare della funzione d'onda (responsabile della forma), descritta mediante superfici a valore assoluto costante di $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ o mediante superfici a valore costante di $\Theta^2(\theta) \cdot \Phi^2(\phi)$ (Fig 4.4.2 e 4.4.3). Nelle Fig 4.4.1 e 4.4.3 sono riportate alcune delle più semplici autofunzioni (denominate anche funzioni orbitaliche o orbitali) in coordinate polari unitamente ad alcune loro più comuni rappresentazioni grafiche.

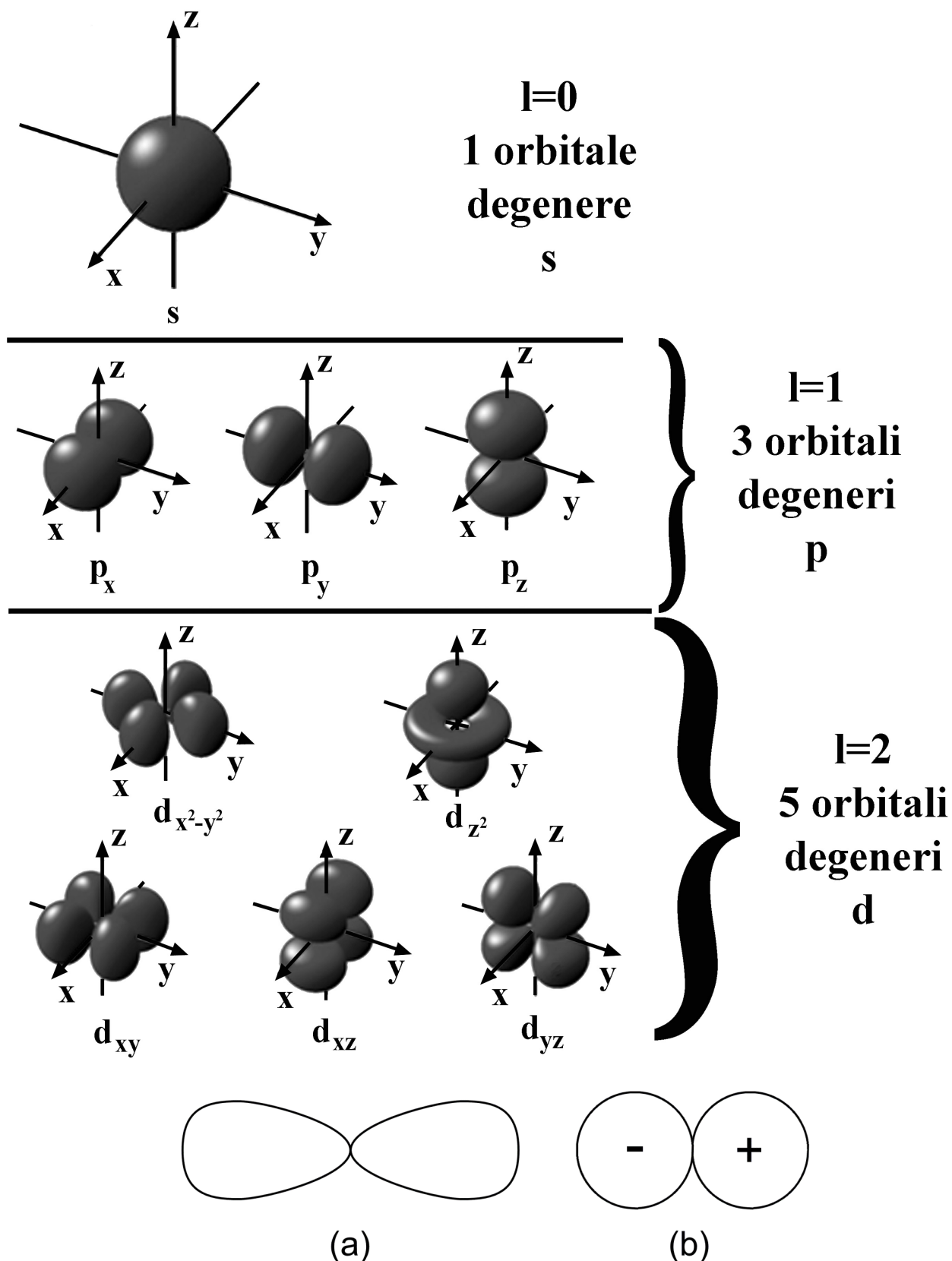
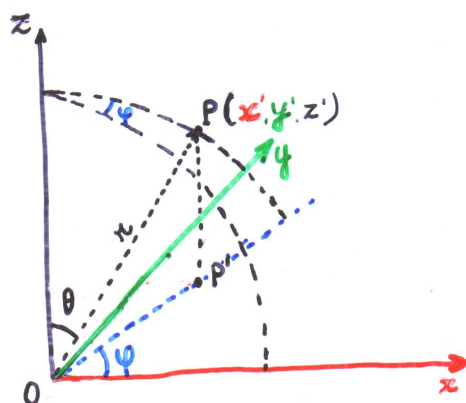


Fig 4.4.1 In alto superfici limite di orbitali s , p e d . In basso rappresentazioni della parte angolare di orbitali p (per valori costanti della parte radiale): (a) valori costanti (sempre positivi) di $\Theta^2(\theta) \cdot \Phi^2(\phi)$; (b) valori assoluti costanti di $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$. Quest'ultima evidenzia il carattere antisimmetrico delle autofunzioni p .

COORDINATE POLARI / CARTESIANE

2



$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cdot \cos \varphi \\y &= r \sin \theta \cdot \sin \varphi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}$$

FUNZIONE D'ONDA IN COORDINATE POLARI:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

E' CONVENIENTE DESCRIVERE Ψ (AUTOFUNZIONI = ORBITALI) COME PRODOTTO DI TRE DIFFERENTI TERMINI. IL PRIMO

$R(r)$ DEFINISCE LA DIPENDENZA DELL'AUTOF. DALLA DISTANZA DAL NUCLEO (r). IL PRODOTTO DEI DUE SEGUENTI $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$

DEFINISCE LA PARTE ANGOLARE DI Ψ .

SI USA RAPPRESENTARE GLI ORBITALI MEDIANTE "SUPERFICIE LIMITE" CHE DEFINISCONO UN VOLUME ALL'INTERNO DEL QUALE E' RACCHIUSO IL 90% DELL'ELETTRONE.

ALTRE IMPORTANTI RAPPRESENTAZIONI GRAFICHE DEGLI ORBITALI DEFINISCONO LA DIPENDENZA DI Ψ DA r . DA QUESTE RAPPRESENTAZIONI SI DESUME IMMEDIATAMENTE LA "DIMENSIONE" DELL'ORBITALE. LA "FORMA" DELL'ORBITALE PUO' ESSERE INVECE AGEVOLMENTE DESUNTA DA RAPPRESENTAZIONI GRAFICHE DELLA PARTE ANGOLARE DELLA Ψ .

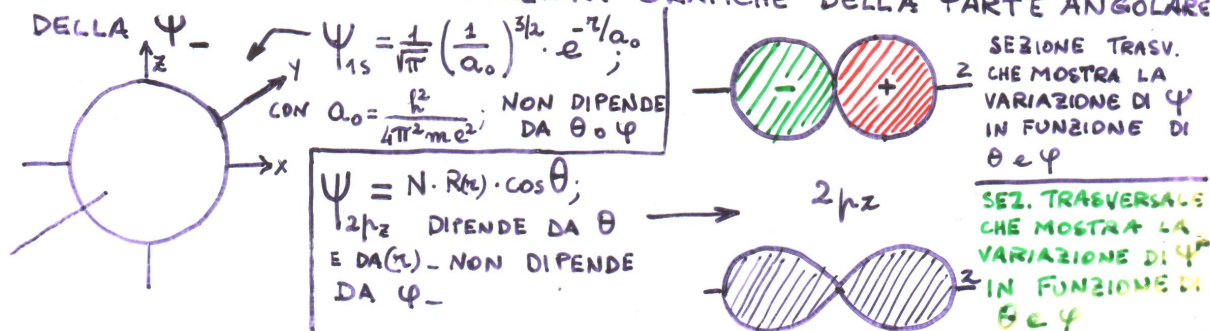
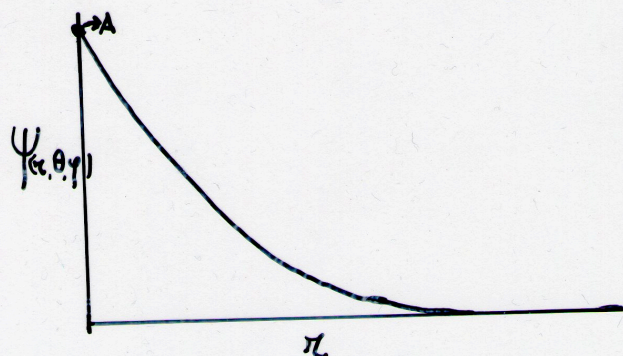


Fig 4.4.2 In alto rappresentazioni in coordinate cartesiane e polari. Al centro la funzione d'onda in coordinate polari. In basso autofunzioni ψ_{1s} e ψ_{2pz} con alcune loro rappresentazioni grafiche.

GLI ORBITALI S NON POSSIEDONO LA PARTE ANGOLARE
(SIMMETRIA SFERICA)

ORBITALE 1s $\Psi(r, \theta, \varphi) = A e^{-r/r_0}$



A = COSTANTE
 r_0 = RAGGIO PIÙ
PROBABILE

r = VARIABILE

PER $r=0$ $\Psi = A$ ($e^0=1$)

ORBITALI p

PARTE RADIALE PARTE ANGOLARE

$$\Psi(r, \theta, \varphi)_{2px} = \frac{r}{B} e^{-r/2r_0} \cdot \frac{3}{4}\pi \sin\theta \cos\varphi$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi)_{2py} = \text{"} \cdot \frac{3}{4}\pi \sin\theta \sin\varphi$$

$$\Psi(r, \theta, \varphi)_{2pz} = \text{"} \cdot \frac{3}{4}\pi \cos\theta$$

B = COSTANTE

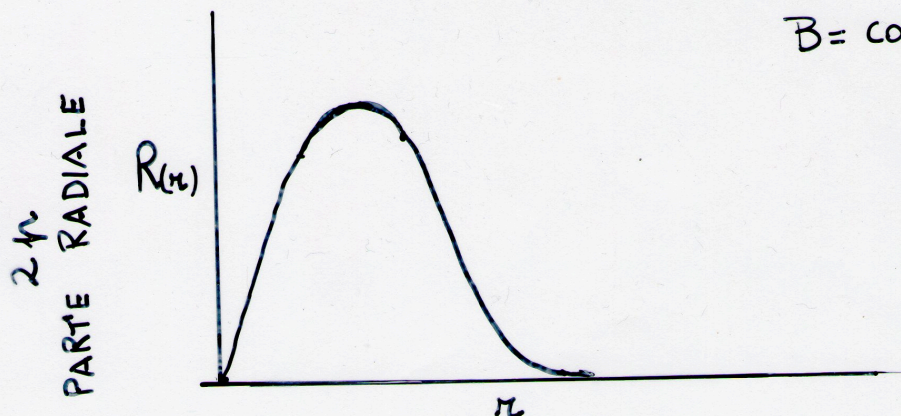


Fig 4.4.3 In alto l'autofunzione ψ_{1s} con una sua rappresentazione grafica. Al centro sono riportate autofunzioni ψ_{2p} ; in rosso è evidenziata la parte angolare. In basso è riportata una rappresentazione grafica della parte radiale di orbitali p.

4.5 DISTRIBUZIONE DI PROBABILITÀ RADIALE

Un'interessante rappresentazione grafica della ψ è quella che riporta l'andamento di $R(r)$ proprio in funzione della sua variabile r . Per gli orbitali s , per i quali la stessa $\psi = R(r)$, la curva inizia col valore massimo in assoluto che la funzione assume in corrispondenza del punto con $r = 0$. Per $n > 1$, la curva decresce dal massimo assoluto iniziale fino ad incrociare l'asse delle ascisse (funzione nulla) per assumere poi valori negativi. I punti in cui la funzione $R(r)$ si annulla sono noti come **nodi radiali**. Gli orbitali s presentano un numero di nodi radiali pari a $(n - 1)$ e questi rappresentano anche i punti di inversione di segno delle funzioni che sono pertanto caratterizzate da zone concentriche con alternanza di segni. Gli orbitali p presentano un andamento differente, infatti la funzione radiale parte da zero ed in seguito raggiunge il massimo assoluto positivo; solo dopo, come per gli orbitali s , la funzione va a scemare tendendo asintoticamente a zero. Il punti di cambio di segno (nodi radiali), nel caso degli orbitali p , sono pari al numero $(n - 2)$.

La parte radiale dell'equazione d'onda $R(r)$ è istruttiva in quanto descrive come cambia la probabilità di densità elettronica in funzione della distanza dal nucleo (r); più semplicemente possiamo dire che essa determina le dimensioni degli orbitali.

La parte angolare " $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ " è quella che determina le variazioni di probabilità di densità elettronica al variare degli angoli θ e ϕ che definiscono l'orientazione di un punto in coordinate polari (come latitudine e longitudine in geografia). Essa, quindi è responsabile della forma delle superfici limite degli orbitali (§4.4). La semplice $R(r)$ non può spiegare l'esatta distribuzione della densità elettronica, infatti la probabilità di esistenza di un elettrone è piuttosto legata al quadrato della funzione $R^2(r)$. Dalla $R^2(r)$, infatti, si può desumere una funzione denominata **Probabilità Radiale** ($P_{R(r)}$);

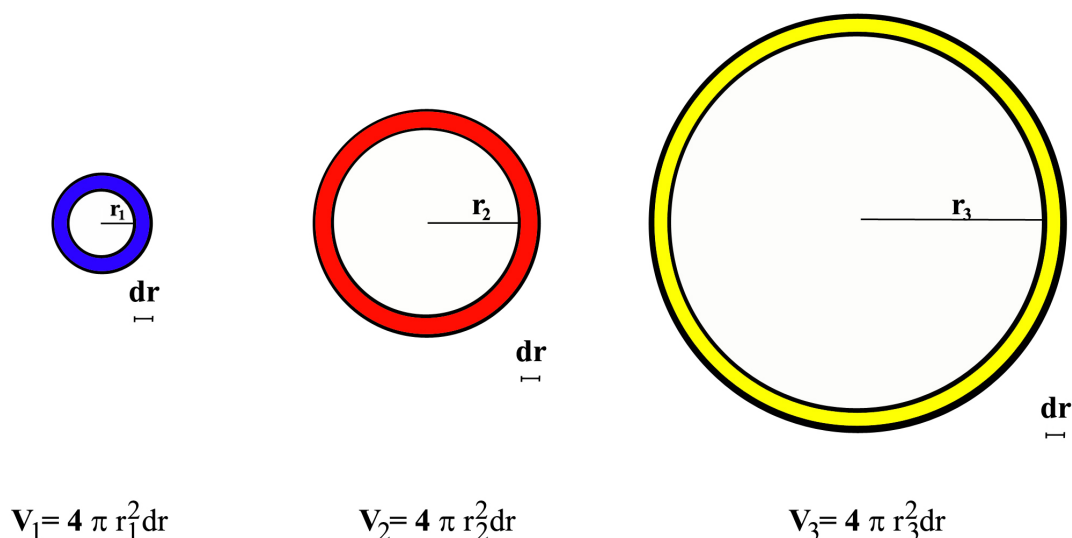
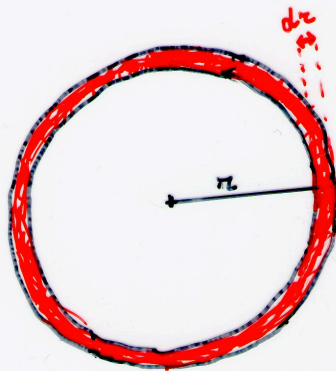
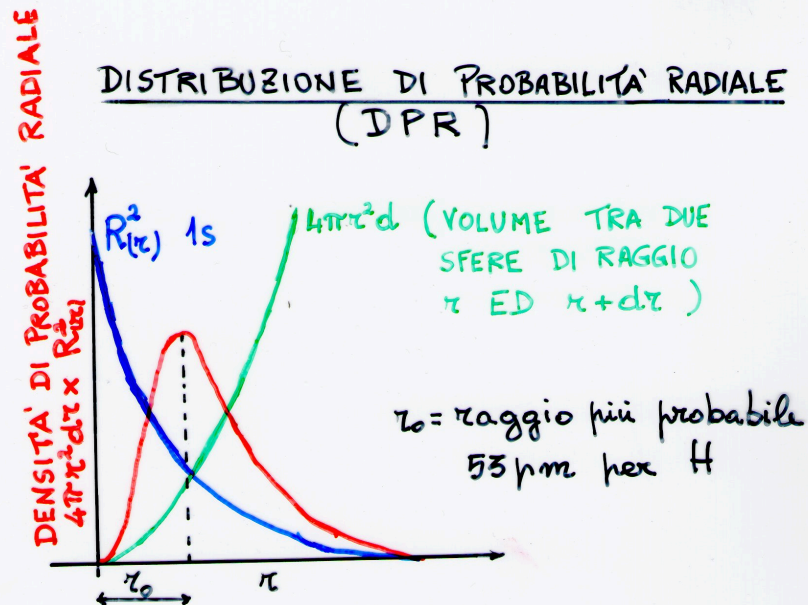


Fig 4.5.1 Sezioni rappresentative di elementi di volume $4\pi r^2 dr$ al variare di r ; $V_3 > V_2 > V_1$.



LA PROBABILITA' RADIALE (O PROBABILITA' DI DENSITA' RADIALE)
E' IL PRODOTTO DI DUE DIVERSE FUNZIONI:

1) IL VOLUME COMPRESO TRA DUE SFERE DI RAGGIO
 r ED $r+dr$ (dr INFINITESIMO COSTANTE) - TALE VO
LUME CRESCE ESPONENZIALMENTE CON r (INCREMENTO DI r).

2) QUADRATO DELLA FUNZIONE RADIALE R_{nl}^2 - PER GLI
ORBITALI S COINCIDE CON LA FUNZIONE ORBITALICA:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \cancel{\Theta_{lm}(\theta)} \cdot \cancel{\Phi_{lm}(\varphi)}$$

Fig 4.5.2 In alto curve di distribuzione di probabilità radiale: in blu il quadrato della parte radiale; in verde volume interno a sfere di raggio $(r + dr)$ ed r ; in rosso la funzione prodotto delle due precedenti. Più in basso sezione tra le due sfere.

RAPPRESENTAZIONI GRAFICHE DI ψ

3

LE FUNZIONI RADIALI DI PROBABILITÀ

SONO IL PRODOTTO DEL QUADRATO DELLA FUNZIONE ψ PER IL VOLUME COMPRESO TRA DUE GUSCI SFERICI DI RAGGIO RISPETTIVAMENTE r ED $r+dr$.

$$R(r)$$



$$R(r) = 4\pi r^2 \cdot \psi^2 dr$$

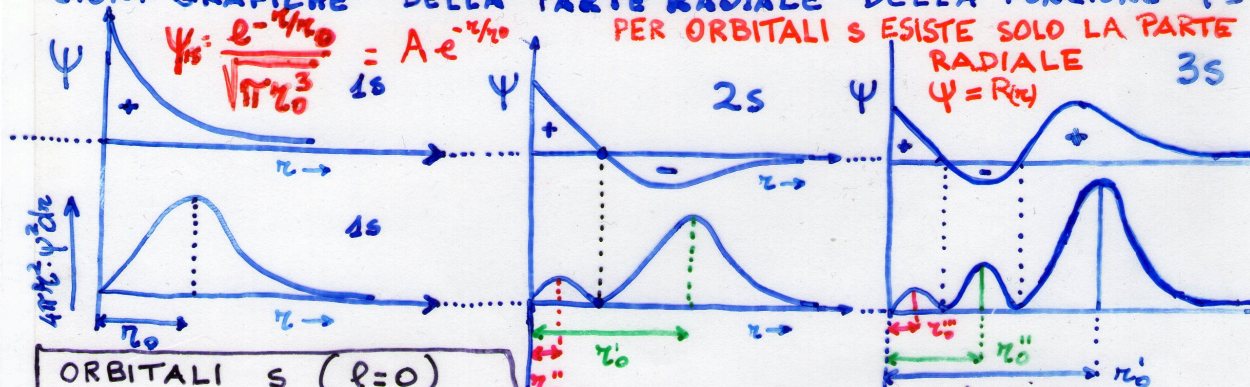
$$dV = 4\pi r^2 dr$$

VOLUME INFINITESIMO TRA LE DUE SFERE

POSSIAMO PENSARE ALLE $R(r)$ COME AL PRODOTTO DI DUE FATTORI. IL PRIMO E' RAPPRESENTATO DA ψ^2 , IL SECONDO DAL VOLUME INFINITESIMO COMPRESO TRA LE DUE SFERE, dV .

NEL SEGUITO VENGONO RIPORTATE ALCUNE RAPPRESENTAZIONI GRAFICHE DELLA PARTE RADIALE DELLA FUNZIONE ψ .

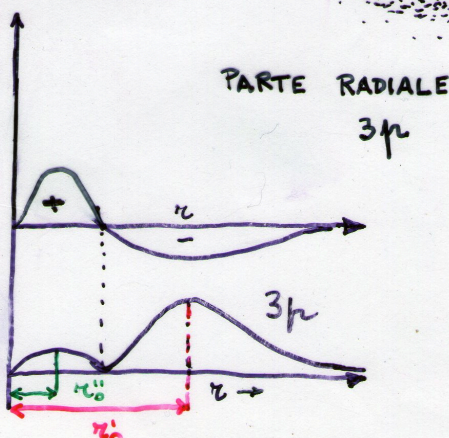
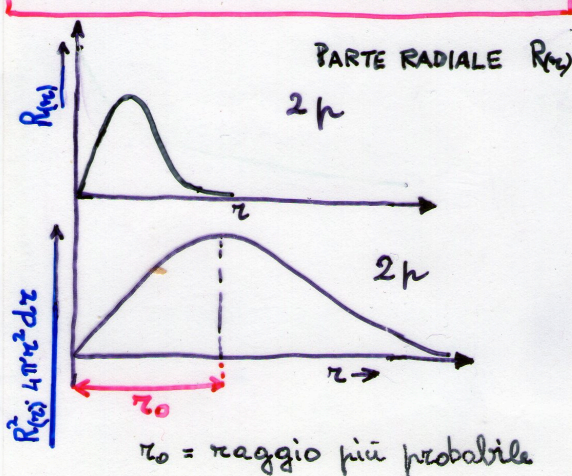
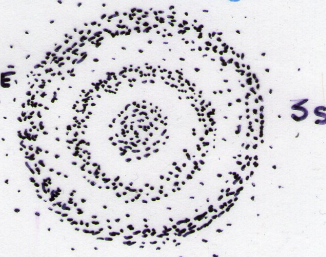
PER ORBITALI S ESISTE SOLO LA PARTE RADIALE $\psi = R(r)$



ORBITALI S ($l=0$)
NUMERO DI NODI $n-1$
NUMERO DI MASSIMI n

ORBITALI p ($l=1$)
NUMERO DI NODI $n-2$
NUMERO DI MASSIMI $n-1$

NUVOLA EL. PER L'ORBITALE 3s



$r_0 = \text{raggio più probabile}$

Fig 4.5.3 Distribuzioni di probabilità radiali di orbitali ψ_{1s} , ψ_{2p} , ψ_{3p} . Al centro una rappresentazione mediante nuvola elettronica di un orbitale ψ_{3s} .

essa è il prodotto della funzione $R^2(r)$ per il volume compreso tra due sfere, centrate sul nucleo dell'atomo, di raggio rispettivamente uguale ad r ed $r + dr$ (dr = valore infinitesimale, ma costante, di raggio). Tale volume (elemento di volume dv) può essere considerato (per valori di dr infinitesimi) uguale al prodotto della superficie della sfera interna ($4\pi \cdot r^2$), per l'incremento infinitesimo di raggio dr ; $dv = 4\pi r^2 \cdot dr$ (Fig 4.5.1- 4.5.3).

La $P_{R(r)}$ è il prodotto del quadrato della funzione radiale $R^2(r)$ per l'elemento di volume dv :

$$P_{R(r)} = R^2(r) \cdot dv = R^2(r) \cdot 4\pi r^2 dr ; \quad (4.5.2)$$

la **Distribuzione di Probabilità Radiale** ($DP_{R(r)}$) è una curva che riporta l'andamento grafico della P_R in funzione della distanza dal nucleo r . Nella Fig. 4.5.4, allo scopo di illustrare andamenti e rispettive correlazioni, sono riportati gli andamenti grafici delle funzioni $R(r)$, $R^2(r)$, e $P_{R(r)}$ ($R^2 \cdot 4\pi r^2 dr$) in funzione di r , per i primi quattro tipi di orbitali atomici ($1s$, $2s$, $2p$, $3s$). Mentre la $R(r)$ può assumere sia valori positivi che negativi, $R^2(r)$ e la probabilità radiale P_R presentano solo valori numerici positivi. Si noti inoltre che i punti in cui la funzione $R(r)$ è uguale a zero, sono punti in cui tutte le funzioni (ψ , ψ^2 , R , R^2 , ecc.) sono nulle e di conseguenza anche la probabilità radiale è nulla. Questi punti sono detti **nodi** e se estesi in altre dimensioni rappresentano linee, piani e superfici nodali; in queste regioni dello spazio, la probabilità di trovare l'elettrone descritto dall'orbitale (dalla funzione) ψ è nulla. Le $DP_{R(r)}$ dell'orbitale $1s$ ed il $2p$, non possiedono **nodi radiali**, cioè, la funzione $R(r)$, non è mai uguale a zero per valori finiti del raggio (prima colonna Fig 4.5.4). Conseguentemente, la probabilità radiale in funzione del raggio per gli orbitali $1s$ e $2p$, parte da 0 per $r = 0$ ($4\pi r^2 dr \rightarrow 0$ per $r \rightarrow 0$, fisicamente giustificato dalla impossibilità di avere elettroni nel nucleo), e cresce sino ad arrivare al massimo che sancisce il valore di **raggio più probabile** (r_0); successivamente la funzione decresce lentamente verso lo zero raggiunto solo per $r \rightarrow \infty$ (ultima colonna Fig 4.5.4).

Nel caso degli orbitali $2s$ e $3s$ sono presenti dei nodi radiali, questi sono evidenti già nell'andamento delle funzioni $R(r)$ che mostrano punti in cui la funzione si annulla per poi invertire il proprio segno (prima colonna Fig. 4.5.4). In questi casi la $DP_{R(r)}$ presenta un numero di massimi pari al numero di nodi più uno e si annulla in corrispondenza di tutti i punti nodali. Come conseguenza dei nodi gli orbitali $2s$, $3s$, $4s$, ecc. presentano la “nuvola elettronica” distribuita in gusci sferici concentrici. La massima densità elettronica, coincidente col massimo assoluto della $DP_{R(r)}$, si realizza in corrispondenza del raggio più probabile (ultima colonna Fig 4.5.4). I **nodi** degli orbitali s sono $(n - 1)$. La descrizione delle probabilità radiali per gli orbitali p è qualitativamente simile a quella descritta per gli orbitali s . Bisogna tuttavia osservare che il numero di **nodi** per gli orbitali p è $(n - 2)$. Quindi l'orbitale $2p$ avrà un andamento qualitativamente analogo all' $1s$, il $3p$ al $2s$, il $4p$ al $3s$ e così via. Il fatto che gli orbitali p presentino un nodo in meno degli s , a parità di numero quantico principale n , li rende **meno penetranti** (Fig 4.5.5 e 4.5.7). Gli orbitali s (più dei p)

possiedono la capacità di incunearsi, negli atomi polielettronici, all'interno di elettroni appartenenti ad orbitali dei gusci più interni il cui numero quantico principale n più basso indica una minore distanza media dal nucleo. La penetrazione all'interno di questi gusci interni fa sì che gli elettroni s risentano maggiormente della carica nucleare, poiché sono solo parzialmente schermati dagli elettroni interni (§4.6). Dal punto di vista energetico la differente penetrazione è alla base del fatto che gli orbitali s presentano un'energia nettamente inferiore rispetto agli orbitali p con il medesimo numero quantico principale. Per quanto riguarda gli orbitali d ed f si ricordi la regola generale secondo la quale il numero di nodi è pari a $[n - (\ell + 1)]$; più semplicemente, gli orbitali s hanno un numero di nodi pari a $(n - 1)$, i p $(n - 2)$, i d $(n - 3)$ e gli f $(n - 4)$. Il numero di nodi radiali determina il differente potere di penetrazione degli orbitali, che è la causa principale della differenza di livello energetico e tra orbitali dello stesso guscio con ℓ differente.

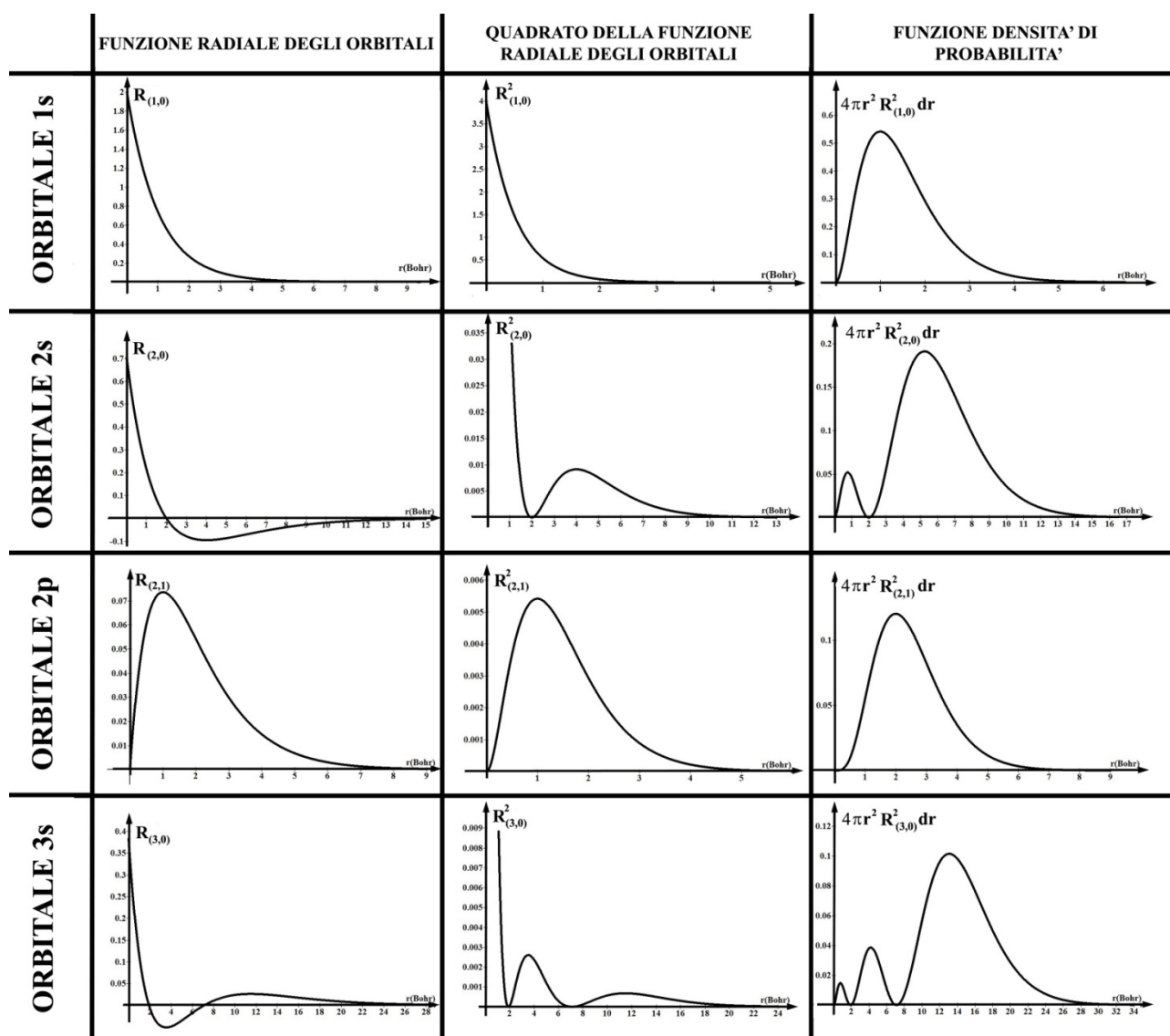
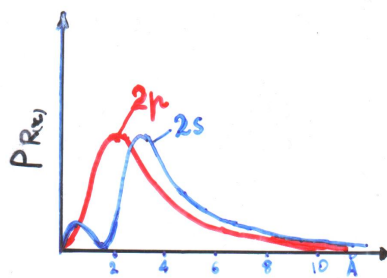


Fig 4.5.4. Funzioni d'onda radiali orbitaliche e funzioni ad esse correlate che descrivono la probabilità di presenza degli elettroni in funzione della distanza dal nucleo.



PARTE RADIALE PARTE ANGOLARE

$$\Psi = R_{(r)}, \theta_{(\theta)}, \phi_{(\varphi)}$$

$$\Psi_{(r, \theta, \varphi, n, l, m)}$$

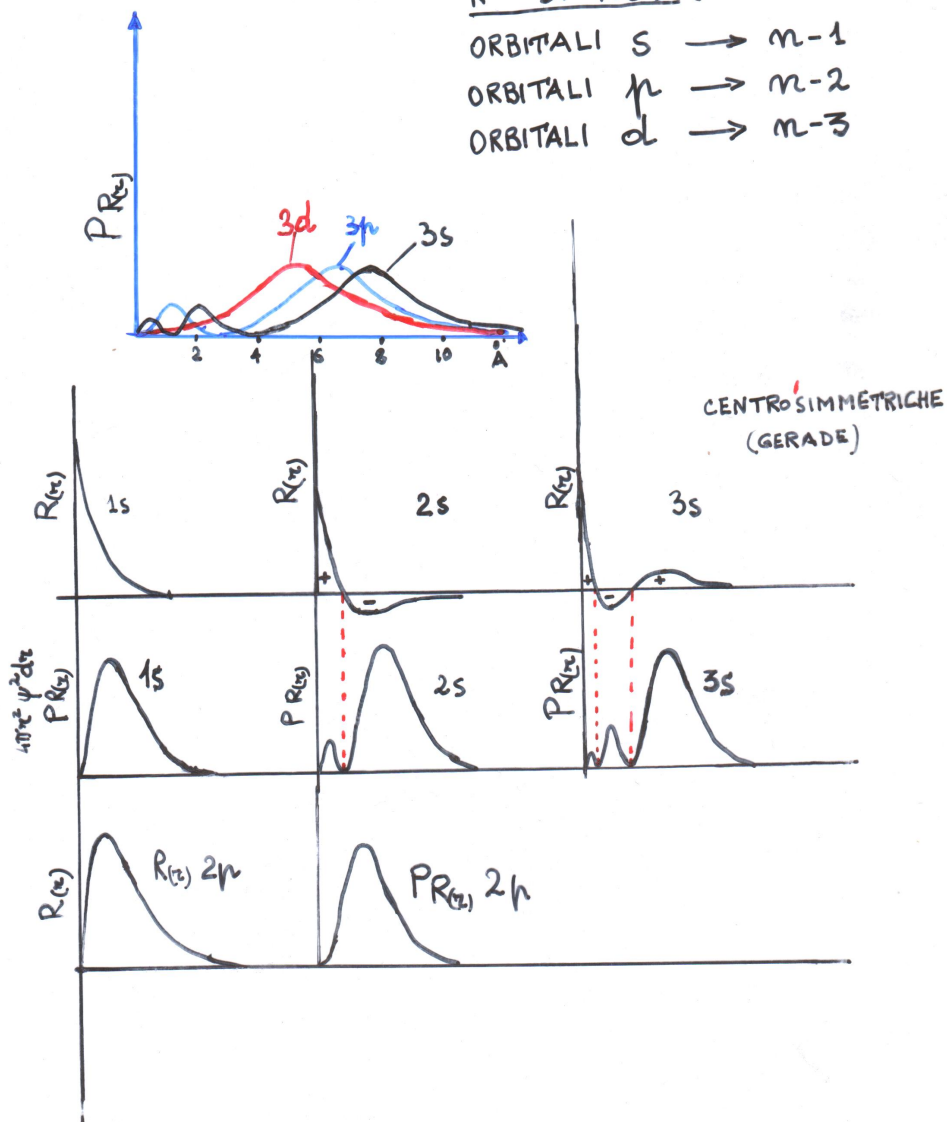
COORDINATE POLARI r, θ, φ

N° DI NODI:

ORBITALI s $\rightarrow n-1$

ORBITALI p $\rightarrow n-2$

ORBITALI d $\rightarrow n-3$



In alto $P_R(r)$ rappresenta la probabilità radiale $4\pi r^2 R^2(r) dr$.

Fig 4.5.5 Rappresentazioni di probabilità radiali di vari orbitali. Le rappresentazioni in alto mettono a confronto le distribuzioni della parte radiale di autofunzioni con lo stesso numero quantico principale (n) e differente numero quantico azimutale (ℓ).

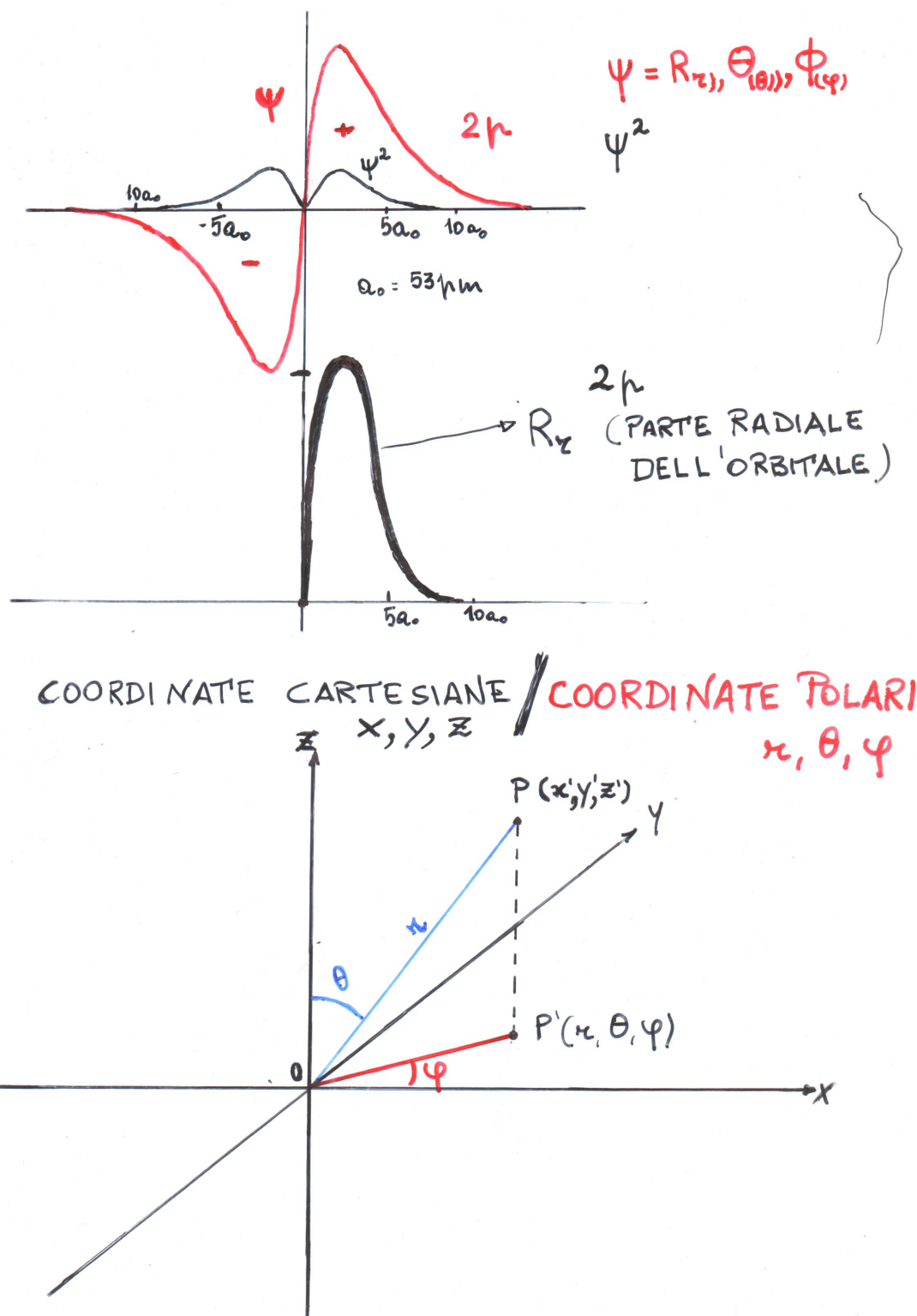
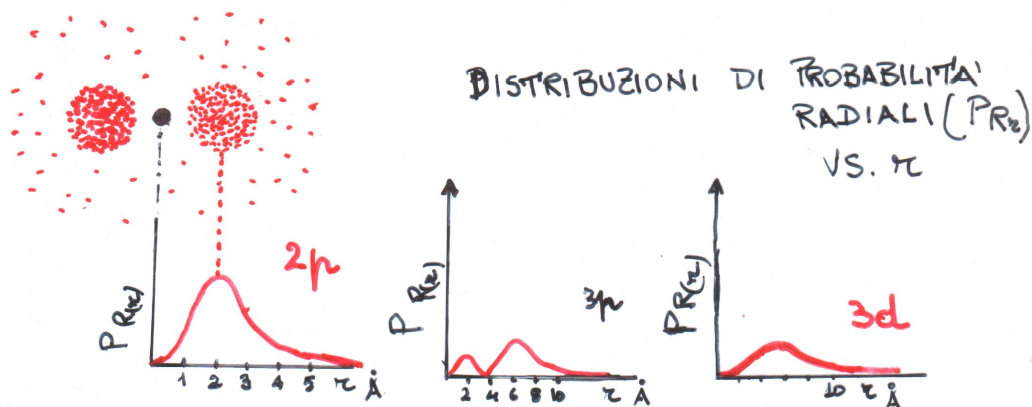
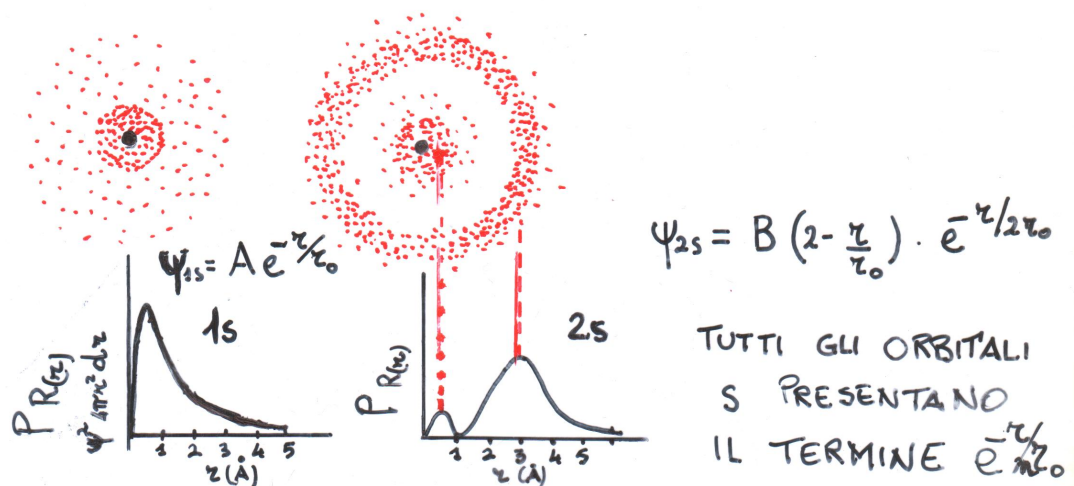
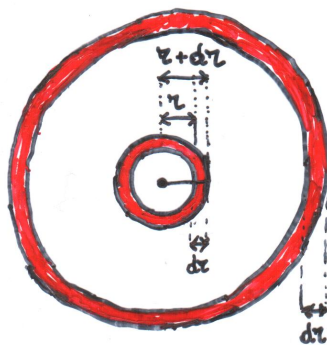


Fig 4.5.6 In alto: rappresentazione dell'autofunzione ψ_{2p} , in rosso il valore dell'intera autofunzione (prodotto di parte radiale e parte angolare). In nero, nella stessa immagine, il quadrato dell'autofunzione. Più in basso la rappresentazione della sola parte radiale. Ancora più in basso sistemi di coordinate cartesiane e polari.



$$P(R_r) = \text{PROBABILITA' RADIALE} = 4\pi r^2 \psi^2 dr$$

IL VOLUME TRALE DUE SFERE =
 $4\pi r^2 dr$
 AUMENTA QUANDO
 r AUMENTA
 MENTRE ψ^2
 DIMINUISCE



dr infinitesimo
 ma costante

Fig 4.5.7 Distribuzioni di probabilità radiali corredate da rappresentazioni delle rispettive nuvole elettroniche.

4.6 ENERGIE DEGLI ORBITALI E SCHERMATURA ELETTRONICA

In un atomo polielettronico l'energia di ciascun elettrone dipende, oltre che dal numero quantico principale n , anche dalla carica nucleare. In realtà bisogna distinguere tra due differenti tipologie di cariche nucleari; la prima corrisponde alla reale carica positiva dei protoni. Essa è indicata con Z e corrisponde al n° di protoni presenti nel nucleo (**numero atomico**). La seconda carica nucleare, contrassegnata dal simbolo Z^* (**carica nucleare efficace**), corrisponde alla carica nucleare “percepita” da un elettrone. Ogni elettrone di atomo polielettronico “vede” una carica nucleare inferiore a Z ; questo perché la presenza di altri elettroni, schermo (diminuisce) la forza del campo elettrico nucleare che sull'elettrone agisce.

Prendiamo in considerazione l'atomo ${}^6_3\text{Li}$. La carica nucleare reale, Z , è +3, ma se “guardiamo” questa carica dall'elettrone dell'orbitale $2s$ essa risulterà sensibilmente inferiore a +3; gli e^- del livello $1s$ **schermano** la carica nucleare “vista” dall'elettrone nel livello $2s$. Se i due e^- del livello $1s$ fossero sempre all'interno dell'elettrone $2s$, lo schermerebbero per la loro intera carica, sicché la Z^* vista dall'elettrone $2s$ sarebbe: $Z - 2 = +1$. In realtà l'elettrone $2s$ può occasionalmente penetrare all'interno degli $1s$; quando questo accade, non trova elettroni interposti tra la propria carica e quella del nucleo, pertanto ‘vede’ la carica del nucleo nella sua interezza ($Z = +3$). La vera carica percepita dall'elettrone $2s$ sarà una media pesata tra quella di cui risente nel tempo in cui rimane esterno al guscio $1s$ (+1, corrispondente al 100% di schermo da parte degli $e^- 1s$) e quella di cui risente nel tempo in cui si trova all'interno del guscio $1s$ (+3, corrispondente allo 0% di schermo da parte degli $e^- 1s$). Esiste un metodo empirico per calcolare la carica nucleare media (ovvero la carica nucleare efficace Z^*) vista da un elettrone di un atomo polielettronico. Il metodo suggerito da **Slater** affida ad ogni e^- una costante di schermo in accordo con le seguenti semplici regole:

- gli elettroni del livello $(n - 1)$ schermano quelli dei livelli n secondo una **costante di schermo = 0,85**;
- gli elettroni dello stesso guscio si schermano mutualmente secondo una **costante di schermo = 0,35**;
- gli elettroni di livello $(n - 2)$ schermano con una **costante di schermo = 1**;
- gli elettroni di livelli $(n + 1)$ schermano con una **costante di schermo = 0**.

Per tornare all'esempio del Li è possibile calcolare agevolmente secondo le regole di **Slater** la carica nucleare efficace Z^* di cui risente l'elettrone $2s$:

$${}^6_3\text{Li: } Z^* = +3 - (2 \times 0,85) = +1,30; \text{ per i successivi atomi del II periodo:}$$

$${}^8_4\text{Be: } Z^* = +4 - (2 \times 0,85) - (1 \times 0,35) = +1,95;$$

$${}^{10}_5\text{B: } Z^* = +5 - (2 \times 0,85) - (2 \times 0,35) = +2,60;$$

$${}^{12}_6\text{C: } Z^* = +6 - (2 \times 0,85) - (3 \times 0,35) = +3,25;$$

$${}^{14}_7\text{N: } Z^* = +7 - (2 \times 0,85) - (4 \times 0,35) = +3,90;$$

$${}^{16}_8\text{O: } Z^* = +8 - (2 \times 0,85) - (5 \times 0,35) = +4,55;$$

$${}^{19}_9\text{F: } Z^* = +9 - (2 \times 0,85) - (6 \times 0,35) = +5,20;$$

i calcoli indicano che la carica nucleare efficace Z^* varia da +1.30 per il Li a +5,20 per il F. La maggiore attrazione esercitata dalla carica effettivamente percepita dagli elettroni esterni contrae le nuvole elettroniche degli orbitali di valenza e determina un raggio atomico minore per gli elementi a maggiore numero atomico (Fig 4.6.1).

L'aumento di carica nucleare efficace interpreta bene le **proprietà periodiche*** degli elementi (con dettagli termochimici al §5.4). All'interno del medesimo periodo, con l'incremento di Z^* , le dimensioni atomiche diminuiscono, mentre l'elettronegatività ed il potenziale di ionizzazione aumentano. Da notare che le dimensioni di atomi ed ioni sono fortemente condizionate dalla carica, la somma di un e^- ad un atomo determina la formazione di uno ione negativo le cui dimensioni sono notevolmente più grandi di quelle dell'atomo neutro originario. Viceversa la sottrazione di un e^- determina una contrazione del raggio.

** Il termine proprietà periodiche è utilizzato con un significato leggermente differente a seconda del contesto. La variazione di dimensioni è una proprietà periodica nel senso che varia da un massimo ad un minimo all'interno di ogni periodo (riga o periodo). Lo stesso termine è utilizzato per indicare il periodico ripetersi di determinate caratteristiche fisiche e chimiche dopo un determinato n° di atomi. Quest'ultimo criterio ha ispirato Mendeleiev e Meyer nella opera di catalogazione degli elementi in una Tabella che è stata denominata Tavola Periodica (o Sistema Periodico) proprio a causa della sistematica periodicità di proprietà fisiche e comportamento chimico degli elementi.*

MISURA DEI PRINCIPALI RAGGI ATOMICI IN pm

Li 257	Be 112	B 88	C 77	N 74	O 66	F 64	Ne
Na 191	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 104	Cl 99	Ar
K 235	Ca 197	Ga 153	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
Rb 250	Sr 215	In 167	Sn 158	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
Cs 272	Ba 224	Tl 171	Pb 175	Bi 182	Po 167	At	Rn

MISURE DI ALCUNI RAGGI IONICI IN pm (TALI MISURE VARIANO IN BASE AL TIPO DI SOLIDO CRISTALLINO FORMATO DAGLI IONI)

Li⁺ 90	Be²⁺ 59	B 27		N³⁻ 146	O²⁻ 140	F⁻ 133	
Na⁺ 116	Mg²⁺ 86	Al 68			S²⁻ 184	Cl⁻ 181	
K⁺ 152	Ca²⁺ 114				Se²⁻ 198	Br⁻ 196	
Rb⁺ 166	Sr²⁺ 132				Te²⁻ 221	I⁻ 220	
Cs⁺ 181	Ba²⁺ 149						

Fig 4.6.1. Rappresentazione in scala di vari contesti atomici, raggi atomici e ionici in pm = 10^{-12} m.

CAPITOLO 5

TERMOCHIMICA

5.1 ENERGIA, CALORE, TERMOCHIMICA

L' **energia** può essere definita come la capacità di compiere lavoro. Essa può essere immagazzinata in un sistema sotto forma di **energia cinetica** legata al movimento delle particelle, o di **energia potenziale** legata alle interazioni tra particelle ed alla loro posizione.

La **termodinamica** si occupa della trasformazione di una qualsiasi forma di energia in un'altra. Questa scienza è nata alla fine del '700 quando le prime macchine a vapore dimostrarono la possibilità di trasformare il calore in lavoro. La **termochimica** è la branca della termodinamica che si occupa della trasformazione di energia chimica in calore. E' necessario preliminarmente definire alcuni termini e convenzioni che sono alla base della termodinamica. Con il termine **sistema** si indica la materia compresa all'interno delle pareti di un recipiente che può essere reale o immaginario. Tutto ciò che si trova attorno al sistema viene denominato **ambiente**. L'insieme di **sistema ed ambiente** costituisce l'**universo**. Un sistema si definisce:

- **Aperto** quando scambia con l'ambiente materia ed energia;
- **Chiuso** quando scambia con l'ambiente solo energia;
- **Isolato** quando non scambia né materia né energia.

Le trasformazioni che un sistema subisce si definiscono: **isoterme**, se avvengono a temperatura costante; **isobare**, se avvengono a pressione costante; **adiabatiche**, se avvengono in un sistema isolato.

Convenzione dei segni: La convenzione dei segni, oggi quasi universalmente accettata, è di attribuire segno positivo a calore o lavoro che entrano nel sistema, segno negativo a calore o lavoro che escono dal sistema. Secondo questa convenzione il lavoro di espansione, compiuto dal sistema contro la pressione atmosferica, ha segno negativo $L = -P \Delta V$. Possiamo pensare che l'energia perduta (uscita) dal sistema sia incamerata nell'ambiente sotto forma di energia potenziale dell'atmosfera, la cui massa viene impercettibilmente sollevata dall'espansione.

Nei sistemi termodinamici si fa spesso riferimento alla **energia interna (U)**. Essa rappresenta la somma di tutte le forme di energia possedute dal campione di materia racchiuso all'interno del sistema: $U = E_1 + E_2 + E_3 + \dots$, ove E_1, E_2, E_3 ecc. sono forme di energia differenti quali la traslazionale, la rotazionale, la vibrazionale, la nucleare, l'elettronica ecc.. Più che il valore assoluto di U è importante determinare le sue variazioni ΔU . I ΔU riflettono variazioni di una o più delle forme di energia componenti (E_1, E_2, E_3 ecc.); spesso, solo alcune di queste sono coinvolte nella trasformazione. Il mero riscaldamento di un corpo, ad esempio, incrementa l'energia traslazionale, la rotazionale e qualche volta la vibrazionale, senza incidere sulle altre. **Le trasformazioni chimiche invece vanno essenzialmente a variare l'energia degli elettroni.** I relativi ΔU sono quindi eminentemente imputabili a variazioni di energia elettronica.

La **I Legge della termodinamica (1° Principio)** dice che è possibile trasformare una forma di energia in un'altra, ma non è possibile creare o distruggere l'energia. L'equazione matematica che esplicita il 1° Principio è la seguente:

$$\Delta U = Q + L ; \quad (5.1.1)$$

la variazione di energia interna ΔU è sempre pari alla somma del calore e dell'energia (lavoro) scambiati dal sistema. Per trasformazioni isobare, il lavoro di espansione L è $-P\Delta V$, quindi la (5.1.1) diventa:

$$\Delta U = Q_P - P\Delta V . \quad (5.1.2)$$

Nella (5.1.2) Q_P rappresenta il calore scambiato dal sistema a pressione costante. Questa energia corrisponde alla variazione di **entalpia (ΔH)** del sistema: $Q_P = \Delta H$.

La variazione di entalpia (ΔH), quindi, è il **calore scambiato dal sistema a pressione costante**. La (5.1.2) può quindi essere formulata come:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V . \quad (5.1.3)$$

L'entalpia H è una funzione di stato (dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema non dal cammino della trasformazione) legata alla variazione di energia interna ΔU . Le reazioni chimiche spontanee sono spesso accompagnate da sviluppo di calore. Il calore non può ovviamente essere originato dal nulla; il suo sviluppo è conseguenza di una diminuzione di **entalpia** del sistema. La produzione di calore nel corso di una reazione chimica andrebbe vista come il risultato del decremento di energia interna piuttosto che di entalpia. Si preferisce imputarla al ΔH , perché l'entalpia è più comoda da misurare. E' chiaro comunque che il ΔH è indissolubilmente legato al ΔU dalla relazione (5.1.3). Il $P\Delta V$ è un termine trascurabile nelle trasformazioni chimiche, particolarmente per quelle in soluzione per le quali il ΔV è praticamente 0. Possiamo in conclusione affermare che le variazioni di entalpia che accompagnano le trasformazioni chimiche sono quasi uguali alle variazioni di energia interna e pertanto le rappresentano.

Esistono numerosi processi che, pur soddisfacendo il 1° Principio, non avvengono. Ad esempio il calore non passa mai da un corpo più caldo ad uno più freddo. Analogamente non sarà mai possibile trasformare interamente in lavoro il calore prelevato da una sorgente. Da questi e da altri esempi si evince che alcune trasformazioni sono irreversibili, avvengono cioè solo in un determinato verso. Il **2° Principio della Termodinamica** permette di prevedere il verso delle trasformazioni irreversibili grazie alla introduzione di una funzione di stato detta **entropia**: **“Le trasformazioni procedono sempre nel verso che causa un aumento di entropia dell'universo”**. L'entropia (= disordine) dell'Universo tende ad un continuo aumento, di conseguenza l'energia dell'Universo disponibile (energia libera G) è in continua decrescita (per una trattazione più completa vedi App A).

5.2 VARIAZIONI DI ENTALPIA STANDARD

Il ΔH di una trasformazione è la differenza di livello entalpico tra stato iniziale e stato finale di un sistema. Perché la variazione di entalpia assuma valori assoluti direttamente utilizzabili nei calcoli termochimici teorici è necessario che essa venga ancorata a precisi parametri fisici in grado di specificare in modo univoco livelli entalpici di stato iniziale e stato finale (ad esempio la differenza di entalpia tra un reagente 0 °C e un prodotto a 100 °C non potrebbe essere direttamente utilizzata per i calcoli termochimici). Si è pertanto convenuto di stabilire precise condizioni, denominate standard (o anche normali), alle quali riferire i livelli entalpici di reagenti e prodotti. La scelta delle condizioni standard cambia con il variare della grandezza misurata. In Termochimica le **condizioni standard** si riferiscono unicamente a pressione e concentrazione. I valori comunemente utilizzati dai chimici sono di **1 atm (101.325 Pa)** e, per le soluzioni, **concentrazione unitaria in mol/L** (o più esattamente **attività unitaria**, App A). La scelta consigliata dal 1985 dalla IUPAC per la pressione standard è leggermente differente: $P = 1 \text{ bar}$ (100.000 Pa). Il valore di pressione tradizionalmente utilizzato come standard dai chimici (1 atm) è profondamente radicato e ancora oggi largamente preferito per cui, nonostante la diversa raccomandazione della Società Chimica, è quello adottato in questo testo. Comunque, poiché i due valori di pressione sono molto vicini, la variazione da 1 bar ad 1 atm modifica solo minimamente i valori delle variabili di stato. Si usa inoltre riferire i valori delle variabili di stato H , U , S e G , **alla temperatura di 25 °C** (298,15 K). Oltre alle condizioni standard è necessario definire uno **stato standard** per le sostanze. E' noto infatti che ogni sostanza può assumere forme differenti ad ognuna delle quali compete un differente valore di entalpia. Per **stato standard di una sostanza si intende la sua forma pura più stabile a 25 °C ed alla pressione di 1 atm**. Se la sostanza è in soluzione lo stato standard è quello di una soluzione ideale in cui il soluto abbia concentrazione (*attività*, App A) di 1 mol/L. **La variazione di entalpia standard è quella relativa ad uno stato finale standard ed uno stato iniziale standard**; il simbolo utilizzato per indicare questa variazione è ΔH° ; per evitare confusioni IUPAC ha consigliato di indicare la variazione di entalpia, entropia, energia libera standard mediante un θ in apice alla variazione della funzione: ΔH^θ , ΔS^θ , ΔG^θ . In questo testo abbiamo sempre utilizzato ΔH° , ΔS° , ΔG° , perché più familiari ai chimici.

5.3 ENTALPIE STANDARD DEI PASSAGGI DI STATO

Riscaldare un corpo significa incrementare la sua entalpia. La curva che rappresenta le variazioni di entalpia standard di una sostanza in funzione della sua temperatura, nota anche come curva di riscaldamento, è molto istruttiva. In Fig 5.3.1 è diagrammata quella di una mole di H_2O . La cessione di calore provoca inizialmente l'aumento della

temperatura dell'acqua solida in accordo alla pendenza positiva del primo tratto della curva. Segue, in corrispondenza della fusione ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), un breve tratto orizzontale caratterizzato dal fatto che la cessione di calore non provoca alcun incremento di temperatura. In tale tratto il calore ceduto al sistema viene utilizzato per vincere le interazioni tra le molecole. Esso viene denominato ΔH°_{FUS} , **entalpia (o calore latente) molare standard di fusione**. La temperatura dell' H_2O ricomincia a salire solo dopo che tutto il solido si è trasformato in liquido; la curva presenterà un nuovo tratto a pendenza positiva durante il quale la cessione di calore determinerà incrementi di temperatura (energia cinetica) dell'acqua. Il secondo tratto orizzontale, notevolmente più esteso del primo, corrisponde al passaggio dallo stato liquido al vapore ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il calore ceduto, ΔH°_{VAP} , serve a vincere le interazioni tra le molecole allo stato liquido, non ad incrementare la loro energia cinetica. Esso viene

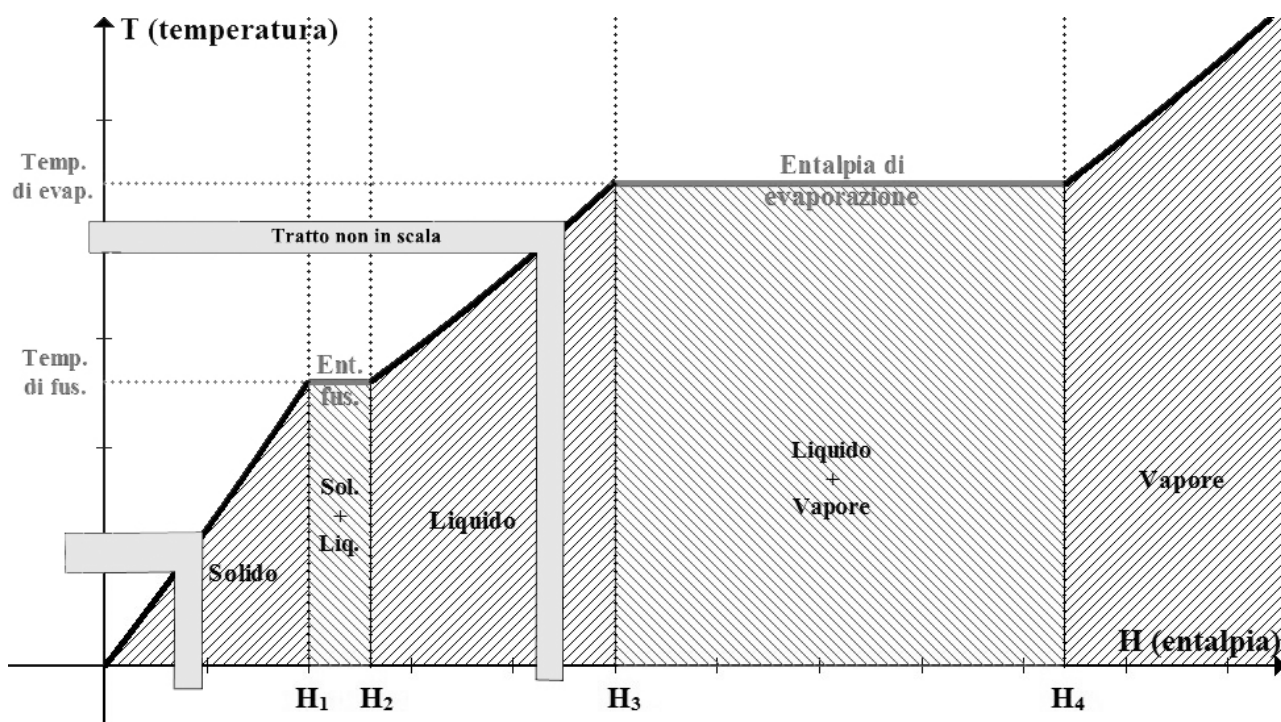


Fig 5.3.1 Entalpia standard vs. T per una mole di H_2O (curva di riscaldamento): $H^{\circ}_2 - H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_{FUS}$, $H^{\circ}_4 - H^{\circ}_3 = \Delta H^{\circ}_{VAP}$. Le zone grigie indicano che il grafico non è in scala nel tratto. Per H_2O $\Delta H^{\circ}_{FUS} = +6\text{ kJ/mol}$, $\Delta H^{\circ}_{VAP} = +44\text{ kJ/mol}$; mentre $H^{\circ}_3 - H^{\circ}_2 \approx +750\text{ kJ/mol}$.

denominato **entalpia (o calore latente) molare standard di evaporazione**. Il ΔH°_{VAP} è sempre notevolmente maggiore del ΔH°_{FUS} perchè il passaggio dallo stato liquido a vapore comporta la rottura di una maggiore quantità di legami intermolecolari. La somma del calore latente di fusione più quello di evaporazione

corrisponde all'energia necessaria a far passare la mole di acqua dallo stato solido allo stato di vapore:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{SUBL}} = \Delta H^{\circ}_{\text{FUS}} + \Delta H^{\circ}_{\text{VAP}} \quad (5.3.1)$$

Essendo l'entalpia una funzione di stato, il $\Delta H^{\circ}_{\text{SUBL}}$, entalpia molare standard della trasformazione solido-vapore, deve corrispondere alla somma delle entalpie molari standard dei passaggi che realizzano, in stadi successivi, la stessa trasformazione.

5.4 ENTALPIE STANDARD DI TRASFORMAZIONI CHIMICHE

Le trasformazioni chimiche sono esoergoniche se producono, endoergoniche se assorbono energia dall'ambiente. Quando l'unica forma di energia scambiata è quella termica al termine esoergonico può essere sostituito con quello di esotermico, a quello di endoergonico con quello di endotermico. Le trasformazioni chimiche comportano per definizione trasferimento di livello energetico di elettroni. Nelle reazioni di formazione di legame, ad esempio, e^{-} di valenza andranno ad occupare orbitali di legame più stabili degli originari, in quelle di rottura il livello di energia degli e^{-} si innalzerà. H ed U sono funzioni atte a misurare queste variazioni di energia elettronica. Come abbiamo anticipato nel §5.1 l'energia interna è la somma di tutte le differenti forme di energia del sistema, ma le variazioni dovute alla componente elettronica sono quelle di gran lunga preponderanti nel corso di trasformazioni chimiche, al punto che possiamo considerare ininfluenti le altre. Il calore prodotto da una reazione è frutto del decremento di energia elettronica provocato dalla trasformazione chimica e pertanto rappresenta una misura della variazione di questa energia. Un evento macroscopico come la quantità di calore prodotta dalla reazione è direttamente collegabile con eventi submicroscopici corrispondenti a formazione o rottura di legami chimici. Entalpia ed energia interna, che rispecchiano le variazioni di energia elettronica, sono funzioni di stato atte pertanto a misurare l'**energia potenziale chimica** delle molecole. Come evidenzia la Fig 5.4.1 il livello di entalpia rappresenta una misura dell'**altitudine termodinamica** di un composto, in modo analogo a quello in cui l'altezza di un grave definisce la sua energia potenziale gravitazionale. La caduta del grave comporta trasformazione di energia potenziale gravitazionale in cinetica, la reazione chimica trasformazione di entalpia (energia potenziale chimica) in calore o altra forma di energia (l'energia si conserva).

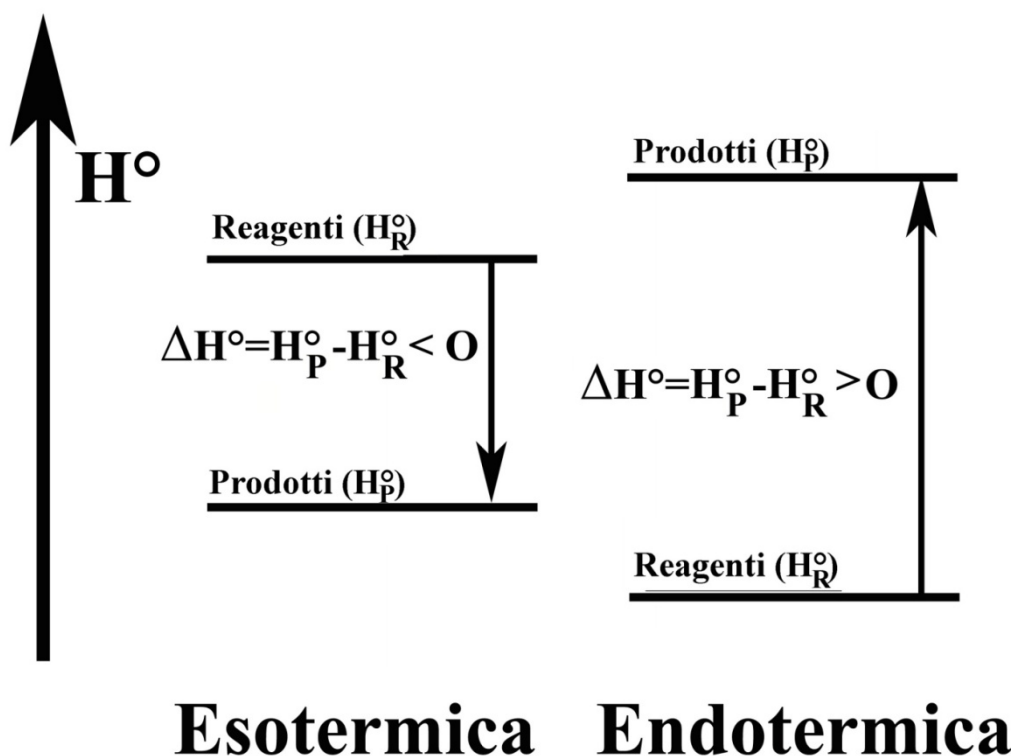


Fig 5.4.1 Schematizzazione di una trasformazione esotermica e di una endotermica.

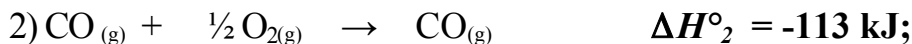
5.5 LEGGE DI HESS

E' una diretta conseguenza del 1° Principio e del fatto che H è una funzione di stato. La variazione di entalpia di una trasformazione dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema. Una trasformazione realizzata in un solo passaggio, presenta quindi un ΔH pari alla somma dei ΔH dei singoli processi intermedi, se questi, consecutivamente eseguiti, realizzano la medesima trasformazione complessiva:



Il ΔH° della trasformazione da A a D è uguale alla somma dei ΔH° dei singoli processi nei quali la trasformazione può essere scomposta. Un buon esempio reale è quello della combustione della grafite. In difetto di O_2 la reazione procede sino alla formazione di monossido di carbonio,

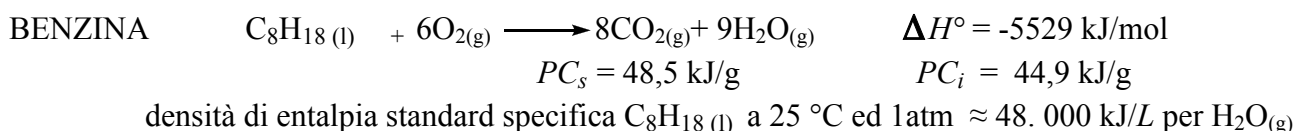
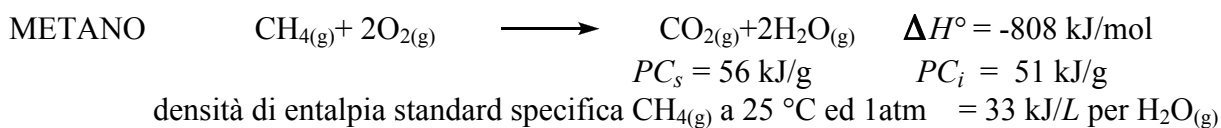
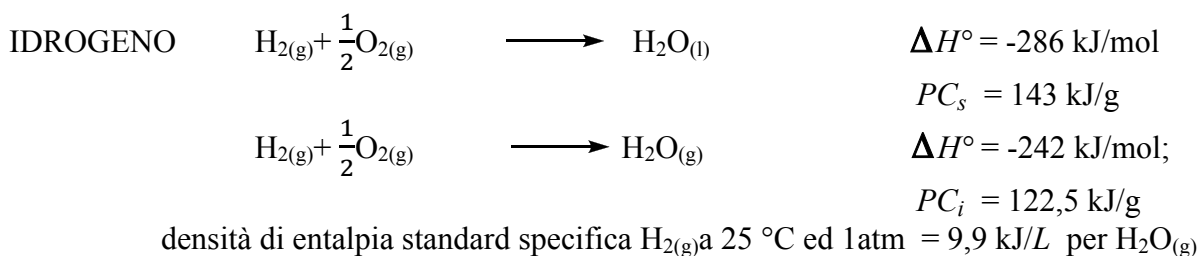
il quale può successivamente essere ulteriormente ossidato a CO₂. In alternativa l'ossidazione della grafite in eccesso di O₂ porta alla formazione di CO₂ in un unico stadio:



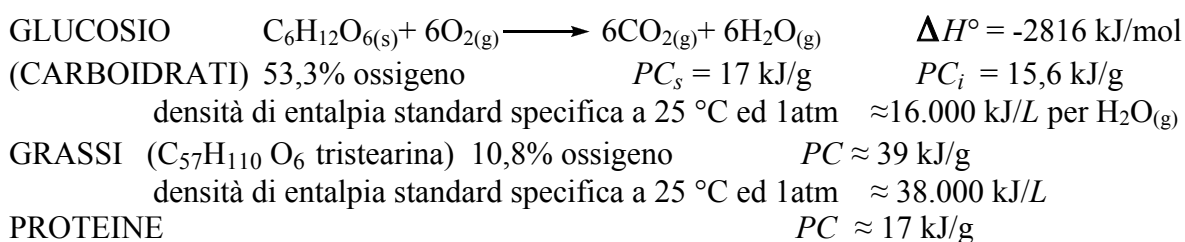
Il ΔH° della reazione complessiva è pari alla somma dei ΔH° dei processi parziali.

L'entalpia standard di combustione è la quantità di calore che viene ad essere liberata nel corso della totale combustione di una mole di sostanza alla pressione di 1 atm. **L'entalpia standard di combustione di 1 g di sostanza viene definito potere calorifico (PC) o entalpia specifica (espressi in kJ/g).** Il 'contenuto calorico' di combustibili commerciali ed alimenti viene comunemente riferito in termini di PC. Si noti che il potere calorifico, come l'entalpia di combustione, dipende dallo stato fisico di raccolta dell'acqua prodotta dalla combustione, essa infatti nel condensare, cede il proprio calore di fusione. Per questo si distinguono un potere calorifico superiore (PC_s) riferito alla produzione di acqua liquida, e un potere calorifico inferiore (PC_i) riferito alla produzione di acqua gassosa. In generale $PC_s = PC_i + n \Delta H^\circ_{\text{VAP}}(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$, dove n è il numero di grammi di acqua generati dalla combustione di un g di

TABELLA 5.1: *Contenuto calorico di combustibili commerciali ed alimentari in varie scale.*



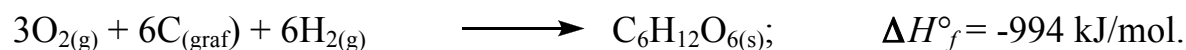
ALIMENTI



combustibile, e $\Delta H^\circ_{vap}(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$ è l'entalpia di condensazione di 1 grammo di acqua ($44:18 = 2,44 \text{ kJ/g}$). Una complementare valutazione delle proprietà di un combustibile proviene dalla **densità di entalpia standard specifica** corrispondente al calore liberato dalla completa combustione di 1 L di combustibile a pressione costante. Tale parametro è importante per prevedere quanta energia può essere contenuta nel serbatoio di una autovettura o in qualsiasi tipo di analogo contenitore di combustibile commerciale. Un'analisi comparata dei valori riportati in TAB. 5.1 permette di comprendere perché la benzina (densità di entalpia 48.000 kJ/L), pur con un'un PC nettamente inferiore ad idrogeno e metano, viene a questi ultimi preferita come combustibile per auto. La scala dei PC è molto utilizzata in campo alimentare: oggi tutti gli alimenti debbono specificare per obbligo di legge il proprio contenuto calorico. Dai dati in Tabella è possibile verificare che i grassi hanno PC pari a più del doppio rispetto ai carboidrati, grazie alla minore % di ossigeno. L'ingresso di atomi di O nella formula molecolare, corrisponde infatti a parziale ossidazione e concomitante perdita di poter calorifico.

5.6 ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE

L'entalpia di formazione standard (ΔH°_f) di un composto è la **variazione di entalpia standard della reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi costituenti nello stato standard**. Il ΔH°_f di sostanze quali H_2O , NH_3 , CO_2 e $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosio) corrisponde ai ΔH° delle seguenti reazioni:



Nelle reazioni di formazione, i reagenti sono **elementi allo stato standard**, la cui entalpia è posta convenzionalmente pari a 0. Il “cammino entalpico” di queste reazioni, parte cioè dallo 0 convenzionale della scala ($H^\circ_R = 0$). L'entalpia standard di formazione ($\Delta H^\circ_f = H^\circ_P - 0 = H^\circ_P$; vedi §5.4) rappresenta quindi il livello di entalpia standard di una mole di prodotto rispetto al livello scelto come 0. Essa può essere vista come una **misura dell'energia potenziale chimica di una mole di sostanza in determinate condizioni fisiche**. I valori di entalpia standard di formazione di alcuni composti, sono riportati nella Tab 5.6.1. Valori molto negativi

di ΔH_f° sono tipici delle sostanze più stabili, localizzate in questa scala di energia potenziale chimica, in “pozzi” dai quali è difficile smuoverle. Viceversa, sostanze il cui ΔH_f° è maggiore di 0 sono instabili (es. N_2O ed NO) e la loro decomposizione nei rispettivi elementi, libera energia (Fig e Tab 5.6.1). Tali sostanze sono dotate di alta reattività risultando a volte esplosive. La legge di Hess ci dà la possibilità di costruire dei cicli termochimici ideali (anche se praticamente irrealizzabili) per calcolare le variazioni di entalpia standard di una singola reazione del ciclo qualora si conoscano i ΔH_f° di tutti gli altri stadi del ciclo (vedi ciclo di Born-Haber §6.12, e calcoli finali).

Tab 5.6.1 Entalpia ed Energia Libera standard di formazione (App A.6) di alcune importanti sostanze. Queste energie rappresentano una “altitudine termodinamica” rispetto a quella degli elementi costitutivi considerati come il “livello del mare”.

Sostanza	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8	-228,6
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-187,8	-120,3
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,1	-16,5
$\text{NO}(\text{g})$	+90,2	+86,5
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33,2	+51,3
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296,8	-300,2
$\text{HCl}(\text{g})$	-92,3	-95,3
$\text{HI}(\text{g})$	+26,5	+1,7
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	-394,5

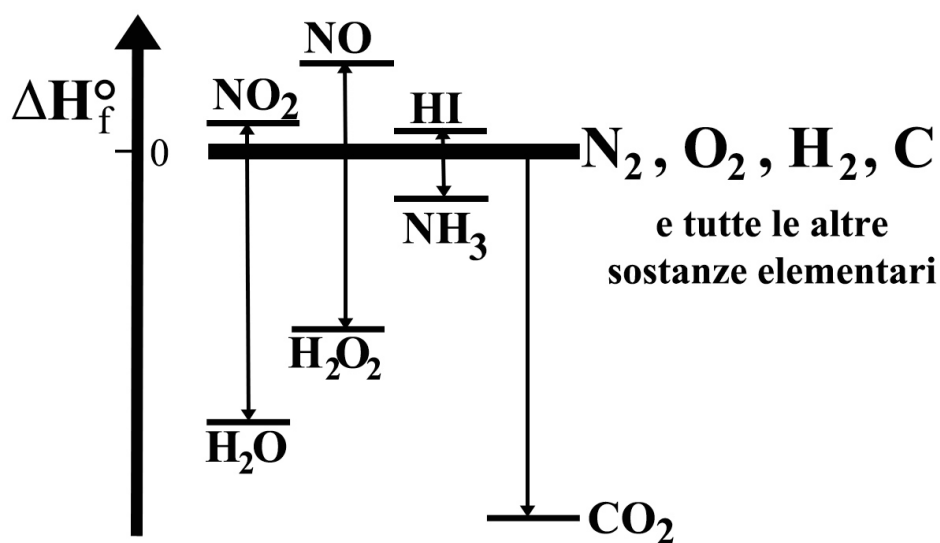
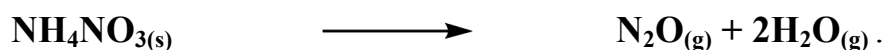


Fig 5.6.1 Visualizzazione grafica dell'entalpia di formazione standard di alcune sostanze. I valori di ΔH_f° costituiscono una misura dell'energia potenziale chimica della sostanza.

Un'interessante applicazione della legge di Hess consente anche di calcolare l'entalpia standard di una reazione (ΔH°_r) quando sono noti i ΔH°_f di tutte le sostanze reagenti e prodotte:

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{PRODOTTI}) - \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{REAGENTI}). \quad (5.6.1)$$

ESEMPIO: Determinare il ΔH°_r per la reazione



$$\begin{aligned} \text{a) PRODOTTI} = \quad & 1) \text{N}_2\text{O}_{(g)} \quad \Delta H^\circ_f = + 82 \text{ kJ/mol} \times 1 = + 82 \text{ kJ/mol}; \\ & 2) \text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad \Delta H^\circ_f = -242 \text{ kJ/mol} \times 2 = - 484 \text{ kJ/mol}; \end{aligned}$$

$$\Sigma \Delta H^\circ_f(\text{PRODOTTI}) = - 484 + 82 = - 402 \text{ kJ/mol}.$$

$$\text{b) REAGENTI} = \quad 1) \text{NH}_4\text{NO}_{3(s)} \quad \Delta H^\circ_f = -366 \text{ kJ/mol};$$

$$\Sigma \Delta H^\circ_f(\text{REAGENTI}) = -366 \text{ kJ/mol};$$

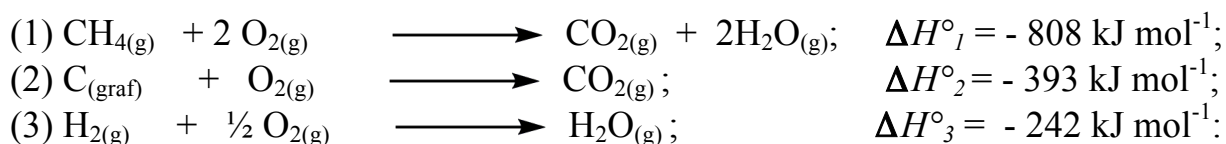
eseguendo quindi la differenza tra le due sommatorie si ottiene il ΔH° della reazione:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_r &= \quad -402 \quad \quad \quad - \quad \quad \quad (-366) = \quad \quad \quad -36 \text{ kJ/mol}. \\ &\quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \\ \Delta H^\circ_r &= \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{PRODOTTI}) \quad - \quad \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{REAGENTI}) \end{aligned}$$

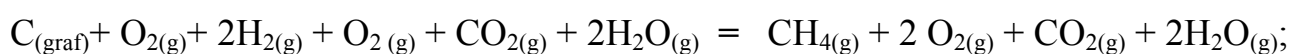
5.7 USO COMBINATO DI ΔH° DI REAZIONI PER IL CALCOLO DEI ΔH°_f

I valori di ΔH°_f di una reazione spontanea rapida possono facilmente essere ottenuti da misure sperimentali (calorimetro). Se la reazione non è spontanea oppure è lenta, il dato sperimentale non può essere ottenuto direttamente. Questi valori possono essere calcolati applicando la (5.6.1). I calcoli, tuttavia, richiedono la conoscenza delle entalpie standard di formazione. Ci si potrebbe a questo punto chiedere come è stato possibile ottenere le entalpie standard di formazione delle varie sostanze (esistono un grandissimo n° di valori tabulati). Un buon sistema per risalire a questi valori è quello di ricorrere all'uso combinato delle reazioni di combustione di elementi costituenti e del composto di cui si desidera ottenere il ΔH°_f . Le reazioni di combustione, se eseguite in presenza di un eccesso di ossigeno, sono rapide e veloci, si prestano pertanto molto bene a misure sperimentali dirette. Una volta noti i calori di combustione è facile trovare la combinazione algebrica delle equazioni di combustione che permette di ottenere la equazione di formazione. La parallela

combinazione dei ΔH° darà luogo, per la legge di Hess, al ΔH°_f . Un buon esempio di questo tipo di calcolo è fornito da idrocarburi e caboidrati. I ΔH°_f di questi composti sono tutti negativi, tuttavia le reazioni di formazione possono richiedere millenni. Le reazioni di combustione invece sono facili e veloci da realizzare. Prendiamo ad esempio il metano CH_4 ; le reazioni di combustione di interesse sono :



Sommando la (2) alla (3) x 2 e sottraendo la (1) otteniamo l'equazione:



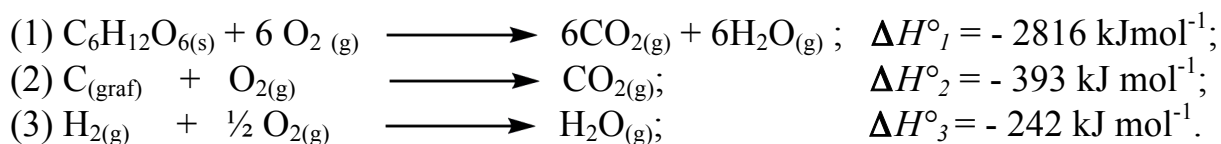
eliminando da questa equazione i termini comuni (le reazioni sono equazioni!), otteniamo la reazione di formazione del metano dagli elementi:



Per cui il ΔH°_f del metano può essere calcolato dai calori di combustione mediante la combinazione algebrica: $\Delta H^\circ_2 + 2 \times \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_1$, numericamente:

$$\Delta H^\circ_f = (-393 - 242 \times 2) - (-808) = - 69 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Eseguiamo il medesimo procedimento per il calcolo del ΔH°_f del glucosio $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



La reazione di formazione può essere ottenuta dalla combinazione $(2) \times 6 + (3) \times 6 - (1)$ per cui: $\Delta H^\circ_f = (-393 \times 6 - 242 \times 6) - (-2816) = - 994 \text{ kJ mol}^{-1}$.

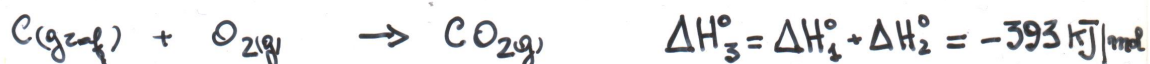
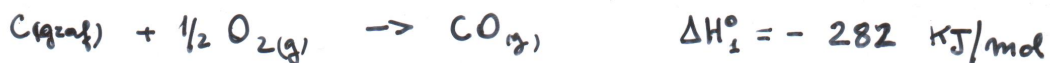


ESERCIZIO: Si calcoli il ΔH°_f del propano $\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$ sapendo che il suo ΔH° di combustione è $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$. Per i ΔH° di combustione di $\text{H}_{2(g)}$ e $\text{C}_{(\text{graf})}$ vedere i calcoli precedenti.

NB. La variazione di entalpia positiva delle reazioni endotermiche va espressamente indicata facendo precedere il valore numerico dal segno +.

LEGGE DI HESS

1



CONDIZIONI STANDARD 25°C 1ATM

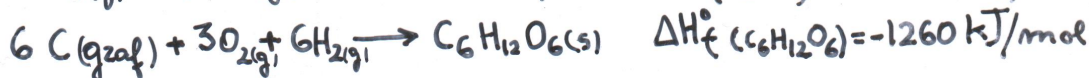
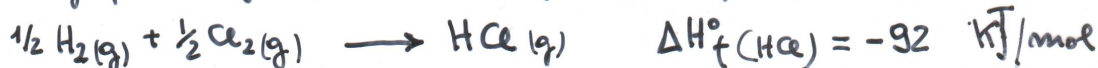
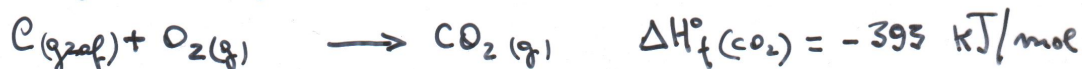
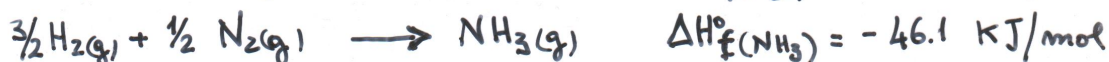
STATO STANDARD = LA FORMA PIÙ STABILE DI UNA SOSTANZA IN CONDIZIONI STANDARD

GLI ELEMENTI NELLO STATO STANDARD HANNO UNA ENTALPIA PARI A 0 (CONVENZIONALE)

STANDARD

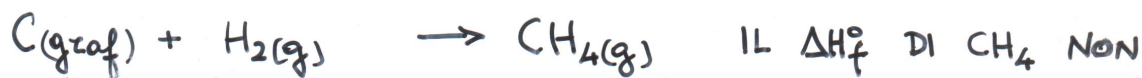
PER ENTALPIA DI FORMAZIONE DI UN COMPOSTO SI INTENDE

IL ΔH_f° DI FORMAZIONE DI **UNA MOLE** DI COMPOSTO A PARTIRE DAGLI ELEMENTI NELLO STATO STANDARD.



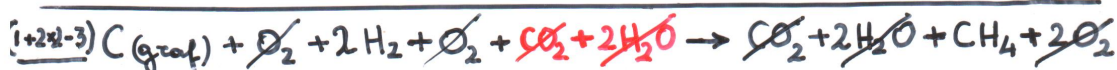
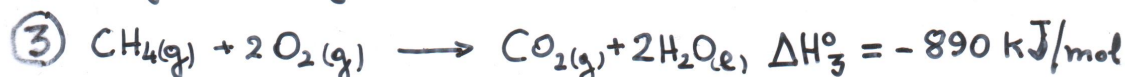
I ΔH° DI UNA REAZIONE VENGONO DETERMINATI SPERIMENTALMENTE MEDIANTE I **CALORIMETRI** -

QUANDO NON E' POSSIBILE ESEGUIRE DIRETTAMENTE LA MISURA, LA DETERMINAZIONE DELLA MISURA PUÒ ESSERE REALIZZATA MEDIANTE CALCOLI CHE HANNO COME PRESUPPOSTO LA LEGGE DI HESS

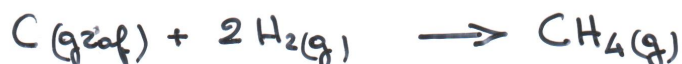
ESEMPI DI DETERMINAZIONE INDIRETTA DI ΔH_f° 

PUO' ESSERE MISURATO MEDIANTE UN CALORIMETRO PERCHE' E' TROPPO LENTA. LA MISURAZIONE INDIRETTA SI SERVE DEI ΔH° DELLE REAZIONI DI COMBUSTIONE DEI REAGENTI E DEI PRODOTTI. I ΔH° DI COMBUSTIONE INFATTI SONO FACILMENTE DETERMINABILI MEDIANTE CALORIMETRI

SOMMIAMO ① + ② x 2 - ③



ELIMINANDO I TERMINI COMUNI SI OTTIENE L'EQUAZIONE DI FORMAZIONE DI UNA MOLE DI CH_4 :



POICHE' QUESTA EQUAZIONE DERIVA DALLA SOMMA:

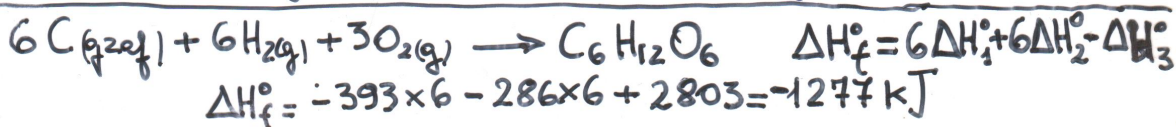
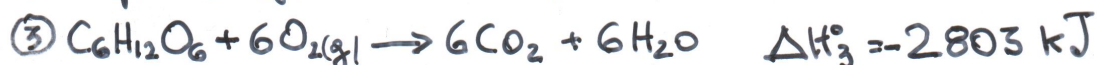


$$\Delta H_1^\circ + 2 \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ \quad \text{SOSTITUENDO I NUMERI}$$

$$-393 - 286 \times 2 + 890 = -96 \text{ kJ}$$

QUINDI $\Delta H_f^\circ(CH_4)$ SARA' -96 kJ

ANALOGAMENTE PER IL GLUCOSIO $C_6H_{12}O_6$:



$$\Delta H_f^\circ = -393 \times 6 - 286 \times 6 + 2803 = -1277 \text{ kJ}$$

TABELLA

(3)

	ΔH°	ENTALPIA SPECIFICA	DENSITA' E.
$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	- 286 kJ	142 kJ/g	13 kJ/L
$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	- 890 kJ	55 kJ/g	kJ 40/L
$C_8H_{18} + 12.5 O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 9 H_2O$ (BENZINA)	- 5471 kJ	48 kJ/g	kJ 38000/L

ALIMENTI

CARBOIDRATI	15.6 kJ/g	$C_6H_{12}O_6$; O 53.3%
PROTEINE	~ 17 kJ/g	
GRASSI	75 kJ/g	$C_{57}H_{110}O_6$; O 10.8%

I GRASSI COSTITUISCONO IL "DEPOSITO ENERGETICO" DEGLI ORGANISMI (PC ~ 5 VOLTE MAGGIORE DEI CARB.)
LA % DI O INFATTI E' NOTEVOLMENTE INFERIORE

$$\sum \Delta H_f^\circ (\text{PRODOTTI}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{REAGENTI}) = \Delta H_r^\circ$$



PRODOTTI $N_2O \quad \Delta H_f^\circ = 82 \text{ kJ/mol}$; $H_2O_g \quad \Delta H_f^\circ = -242 \text{ kJ/mol}$

REAGENTE $NH_4NO_3 \quad \Delta H_f^\circ = -366 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_r^\circ = 82 + (-242 \times 2) - (-366) = -36 \text{ kJ}$$

$$-402 + 366$$

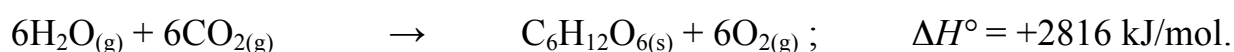


$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ MnCl_2 \times 2 + 0 + \Delta H_f^\circ H_2O \times 8 - \Delta H_f^\circ HMnO_4 \times 2$$

$$- \Delta H_f^\circ HCl \times 14$$

Risorse entalpiche del mondo

Buona parte dell'energia utilizzata dall'uomo proviene dalla combustione di carbone, petrolio ed altri idrocarburi (combustibili fossili). Possiamo vedere le molecole come dei contenitori all'interno dei quali è possibile intrappolare l'energia. La 'rottura' dei contenitori libera questa energia e la rende immediatamente utilizzabile. Più esattamente possiamo assegnare ad ogni molecola un contenuto di energia chimica (entalpia) differente dovuto ad un diverso valore di energia degli elettroni (trasformazione chimica significa rottura e/o formazione di legami, il che comporta variazione della disposizione e dell'energia degli elettroni del guscio di valenza). Quando una molecola con un alto contenuto di energia chimica si trasforma in una molecola con energia più bassa viene rilasciata una quantità di energia termica corrispondente alla differenza di livello energetico (Fig 5.4.1). Poiché i sistemi chimici (come tutti i sistemi) tendono naturalmente ad un minimo di energia ci sarebbe da aspettarsi che le risorse entalpiche del mondo vengano inesorabilmente consumate. In realtà esistono processi non spontanei mediante i quali le risorse energetiche possono essere, almeno parzialmente, ricostituite. Il più importante di tali processi è indubbiamente la **fotosintesi**, processo mediante il quale gli organismi vegetali trasformano l'energia solare radiante in energia chimica (cioè elettronica). Esso può schematicamente essere rappresentato dalla reazione:



Il livello entalpico delle molecole reagenti grazie all'apporto di energia della radiazione solare viene innalzato al valore del prodotto. Il glucosio e gli amidi derivati possono essere considerati gli accumulatori, cioè i contenitori all'interno dei quali l'energia solare (altrimenti destinata a disperdersi) viene catturata ed immagazzinata. Tale energia è alla base di tutti i processi biochimici che presiedono alla vita. Questi processi sono non spontanei, per essere realizzati richiedono l'apporto dell'energia immagazzinata nelle molecole dal processo di fotosintesi. Anche i motori delle macchine utilizzano in larga misura risorse energetiche accumulate dal processo di fotosintesi nei combustibili fossili nel corso di milioni di anni. La quantità di energia solare che raggiunge la superficie terrestre è di circa 10^{22} kJ/anno. All'incirca un millesimo di questa energia viene immagazzinata dai processi di fotosintesi. Il nostro attuale fabbisogno energetico è di circa 10^{17} kJ/anno, apparentemente quindi inferiore alla energia immagazzinata nel medesimo periodo. In realtà, dei circa 10^{19} kJ di energia fotosintetizzata in un anno, sono effettivamente disponibili $\approx 10^{11}$ kJ (incendi, processi ossidativi, impossibilità di raggiungere la fonte energetica, ecc.), una quantità quindi largamente inferiore al fabbisogno. Da questi dati possiamo concludere che l'attuale bilancio energetico non è a lungo sostenibile e saranno necessarie nel prossimo futuro drastiche correzioni nei consumi unitamente ad un allargamento ed un migliore sfruttamento delle risorse disponibili per assicurare alle generazioni future un livello di vita almeno pari a quello da noi goduto. È interessante osservare che la quantità di energia da noi consumata è un

indice molto attendibile del nostro livello di vita. Un individuo della opulenta società americana ha mediamente a disposizione un quantitativo di energia circa 200 volte maggiore del corrispettivo consumo di un africano medio. Volendo estendere la nostra considerazione, possiamo affermare che tutti meccanismi di competizione del mondo animale e vegetale, hanno come obiettivo l'accaparramento delle fonti energetiche. Il successo evolutivo di una specie, ed ancor prima delle molecole nel corso dell'evoluzione chimica prebiotica, è decretato dalla quantità di energia che esse sono state capaci di monopolizzare.

5.8 ELETTRONEGATIVITÀ, POTENZIALE DI IONIZZAZIONE, AFFINITÀ ELETTRONICA

ELETTRONEGATIVITÀ'. Vi sono molti modi per definire l'**elettronegatività**. Per gli scopi del nostro corso noi ci limitiamo alla più elementare:

L'elettronegatività è la tendenza che hanno gli atomi di attirare verso di sé gli elettroni. PAULING utilizzando dati di termochimica ha definito una **scala di elettronegatività** che attribuisce agli atomi valori numerici compresi tra un valore massimo di 3,98 per l'elemento più elettronegativo, il fluoro, ed un valore minimo di 0,7 per l'elemento meno elettronegativo (oppure più elettropositivo) Cs e Fr. All'interno della tavola periodica possiamo localizzare gli elementi più elettronegativi (i non metalli) a destra in alto ed i più elettropositivi (i metalli) a sinistra in basso. Dopo il F (3,98) l'elemento più elettronegativo è l'O (3,44) quindi Cl (3,16) ed N (3,04). L'H (2,20) ha un'elettronegatività intermedia tra quella dei metalli e quella dei non metalli. Anche se non è possibile una netta e definitiva separazione tra metalli e non metalli sulla base della elettronegatività, è possibile porre attorno a 2,5 lo sfumato confine che separa le due classi di elementi.

Il limite della definizione mediante un numero della elettronegatività di Pauling sta nel fatto che in realtà un atomo assume elettronegatività differente a seconda dell'intorno chimico all'interno del quale è localizzato. Ad esempio il C se legato ad uno o più atomi molto elettronegativi assume elettronegatività ben più alta di quella di 2,55 attribuitagli dalla scala del Pauling. Similmente atomi elettropositivi o cariche positive localizzate in prossimità dell'atomo in esame possono drasticamente incrementare i valori di elettronegatività tabulati dalle scale.

Dopo Pauling, numerosi ricercatori hanno proposto scale di elettronegatività alternative che potessero meglio rappresentare le caratteristiche del legame chimico e le proprietà dei composti. Dal punto di vista didattico è importante segnalare quella di Mulliken il quale propose di considerare l'elettronegatività proporzionale alla media (aritmetica o geometrica) tra potenziale di ionizzazione (PI) e affinità elettronica dell'elemento (AE):

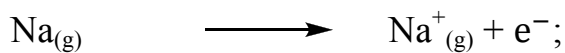
Elettronegatività $\propto \frac{PI+AE}{2}$; oppure $\propto \sqrt{PI \cdot AE}$

Anche questa scala, tuttavia, attribuisce agli atomi elettronegatività rigidamente fisse che non tengono conto dell'influenza del loro specifico intorno chimico-fisico. Una più completa definizione dell'elettronegatività è data dalla pendenza delle curve che riportano come varia l'energia di un atomo via via che su di esso si localizzano cariche (vedi approfondimento di fine capitolo).

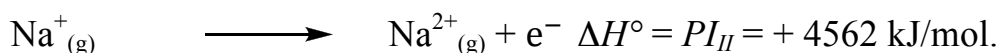
POTENZIALE DI IONIZZAZIONE. Il potenziale di ionizzazione (o energia di ionizzazione) e' l'energia necessaria per strappare un elettrone ad un atomo. Il processo di allontanamento dell'elettrone da atomi neutri **richiede sempre energia**, è cioè un processo endoergonico, se l'energia utilizzata è termica endotermico con $\Delta H > 0$. Alla pressione di 1 atm il PI di un elemento A è il ΔH° del processo:



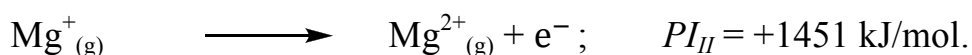
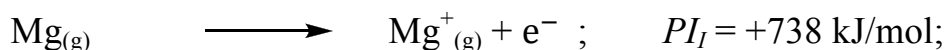
I metalli del I Gruppo sono quelli che cedono più facilmente un elettrone; infatti la perdita conferisce allo ione metallico la configurazione ns^2np^6 (l'ottetto), cui compete particolare stabilità. Per il sodio il processo:



richiede 496 kJ/mol, a riprova del fatto che strappare un e^- richiede, anche nei casi più favorevoli, molta energia. Spostandosi lungo i periodi il PI aumenta; l'incremento può facilmente essere ricondotto all'aumento di Z^* (§4.6). Si definiscono PI di *I*, *II*, *III*, *IV*, ecc. ionizzazione le energie necessarie per strappare rispettivamente primo, secondo, terzo, quarto, ecc. elettrone da un atomo neutro. E' chiaro che tali potenziali sono sempre in scala crescente perché strappare e^- a specie cariche richiede una energia che cresce con la carica dello ione. Tale scala tuttavia non è lineare. Per il sodio ad un relativamente basso potenziale di I ionizzazione (PI_I) corrisponde un potenziale di II ionizzazione molto alto (PI_{II}): la perdita del secondo e^- è infatti resa molto difficile dalla necessità di destrutturare la configurazione elettronica di ottetto completo dello ione $Na^+_{(g)}$:

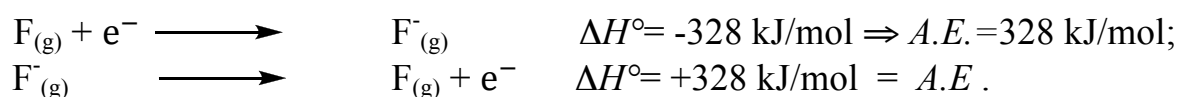


Tra PI_I e PI_{II} del sodio c'è circa un ordine di grandezza di differenza. Molto inferiore risulta tale differenza per il magnesio (II Gruppo), $1s^2 2s^2 (2)p^6 3s^2$:



La perdita del secondo elettrone consente infatti ad Mg^{2+} di raggiungere la agognata configurazione ad otetto.

AFFINITA' ELETTRONICA. L'affinità elettronica (*A.E.*) e' l'energia che si sviluppa o, raramente, viene assorbita, nel processo in cui un elettrone si somma ad un atomo. Tradizionalmente le affinità elettroniche riferite a un processo esotermico ($\Delta H < 0$) vengono indicate come positive. Possiamo quindi dire che l'*A.E.* corrisponde al ΔH del processo di somma di un elettrone ad un atomo con il segno cambiato, oppure al potenziale di ionizzazione dello ione (reazione inversa):



Le *A.E.* più alte (ΔH più negativi) sono quelle degli elementi del VII Gruppo (alogeni). In questi casi, l'aggiunta di un e^- consente all'atomo di raggiungere la configurazione elettronica più stabile, l'ottetto. D'altro canto i gas nobili non mostrano alcuna tendenza ad assumere e^- come chiaramente indicato dai valori negativi di *A.E.* (sono gli unici insieme a Be e Mg). Gli atomi più elettronegativi hanno anche una più alta *A.E.*, non esiste tuttavia una perfetta correlazione tra le due proprietà: mentre l'atomo che possiede la maggiore elettronegatività é il F, il Cl è quello con la più alta *A.E.* (nell'approfondimento che segue la spiegazione).

APPROFONDIMENTO ELETTRONEGATIVITA'

Una più rigorosa valutazione della elettronegatività è fornita dalle curve che riportano la variazione dell'energia degli atomi in funzione della carica su di essi localizzata. Un'espressione quadratica del tipo $E = \alpha q + \beta q^2$ descrive abbastanza fedelmente la dipendenza dell'energia di un atomo dalla carica [J.A.C.S., **83**, 3457 (1961)]. Le pendenze ($\partial E / \partial q$) delle curve possono essere considerate le migliori misure ad oggi disponibili delle elettronegatività [J.A.C.S., **85**, 148 (1962)]. Tali pendenze, e quindi le elettronegatività degli atomi, variano sensibilmente al cambiare della carica che si addensa sull'atomo (spostamento di ascissa nel grafico), in Fig 5.7.1 sono riportate tali curve per due elementi del VII Gruppo F e Cl; quella del F appare notevolmente più pendente a riprova della sua maggiore elettronegatività.

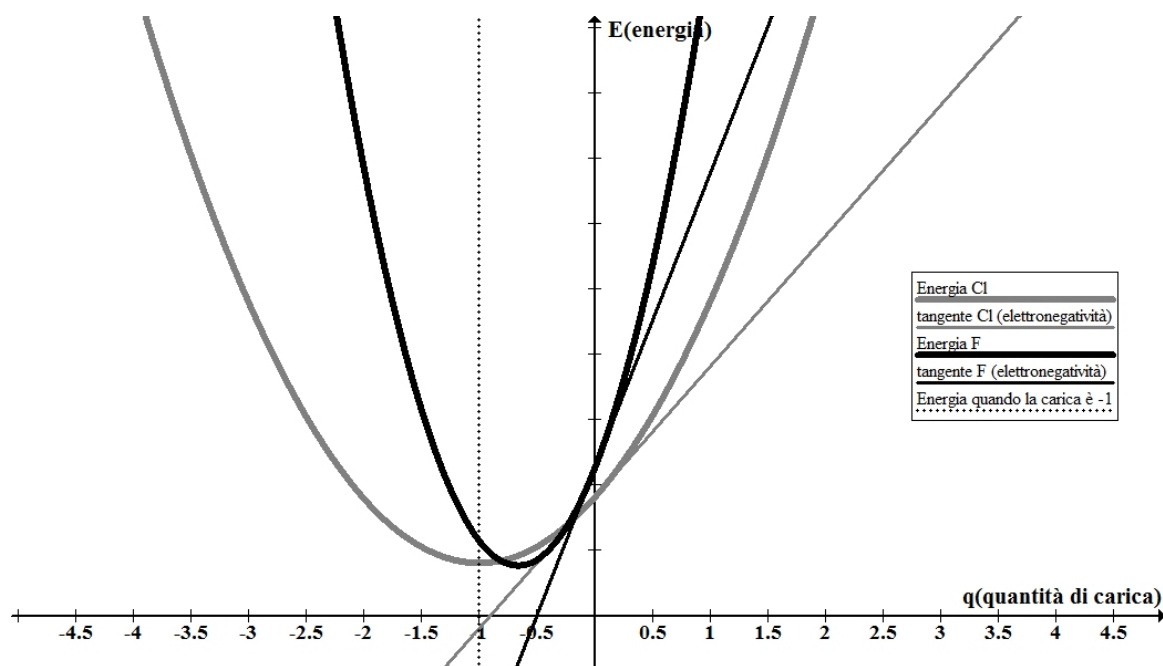


Fig 5.7.1 Rappresentazione grafica dell'elettronegatività; essa dipende dalla variazione di energia rispetto alla variazione di carica per un determinato atomo.

Gli atomi più elettronegativi hanno in generale una più alta $A.E.$, non esiste tuttavia una perfetta correlazione tra le due proprietà: mentre l'atomo con la maggiore elettronegatività è il F, il Cl è quello con la più alta $A.E.$. Questo è dovuto al fatto che il fluoro neutro ha maggior affinità per la carica negativa, ma, a causa delle ridotte dimensioni, la sua 'fame' di carica negativa diminuisce rapidamente via via che assume l' e^- (la carica si accumula malvolentieri in volumi ristretti). Il Cl, inizialmente meno affine all' e^- , riesce a gestire meglio l'accumulo di una intera carica negativa perché la distribuisce su un volume maggiore. La Fig 5.7.1 mostra che la curva del F è più pendente di quella del Cl, ma che Cl è più stabile di F^- .

Il fluoro quindi è più elettronegativo del cloro, ma ha una minore affinità elettronica (affinità elettronica è l'energia che si libera quando un e^- si somma ad un atomo).

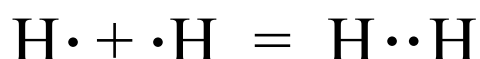
CAPITOLO 6

LEGAME CHIMICO

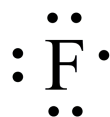
6.1 LEGAME COVALENTE (TEORIA DEL DOPPIETTO)

*... in tempi e luoghi incerti
gli atomi abbandonarono il loro celeste cammino
e, per fortuiti amplessi, produssero tutto quanto esiste.
..presto o tardi, tuttavia, rotto ogni legame,
riprenderanno a correre tra le profondità dello spazio. J.C. Maxwell (1831-79)*

Lewis, in un lavoro del 1916, suggerì che il legame chimico fosse dovuto all'accoppiamento di elettroni singoli di due differenti atomi. L'idea fu accolta con molto scetticismo perché era già ben noto che cariche dello stesso segno si respingono. Ciononostante l'intuizione di Lewis era corretta: elettroni singoli ("spaiati") localizzati su due atomi separati, tendono ad accoppiarsi per costituire **doppietti di legame** che appartengono contemporaneamente ad entrambi gli atomi. La compartecipazione infatti consente agli atomi di raggiungere configurazioni elettroniche più stabili (come appunto l'ottetto). Secondo un modello estremamente esemplificato, il legame può essere attribuito all'azione della carica elettrica negativa del doppietto di legame che, interponendosi tra i nuclei carichi positivamente, agisce come un collante. La stabilizzazione elettrostatica che ne consegue è di gran lunga maggiore dell'energia necessaria per accoppiare i due elettroni spaiati in un singolo orbitale. Lewis propose di rappresentare gli elettroni del guscio elettronico più esterno (detto di valenza) mediante puntini disposti attorno al simbolo dell'elemento. L'atomo H quindi con un singolo puntino che, messo in compartecipazione con quello di un secondo H, dà luogo a un doppietto di legame appartenente ad entrambi gli atomi. Il guscio di valenza dei due atomi viene così 'saturato' di elettroni:



Il fluoro (Gruppo VIIA), secondo il medesimo schema, viene così rappresentato:



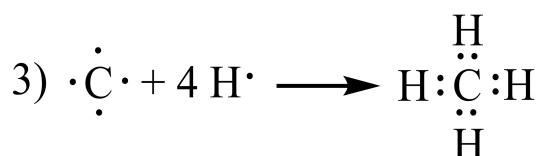
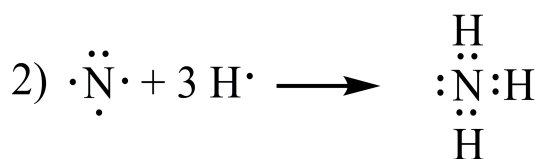
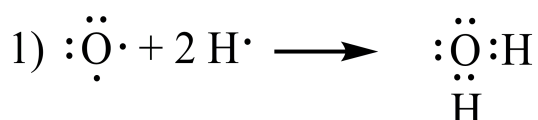
dei 7 elettroni del guscio esterno, 6 risultano riuniti in tre coppie (doppietti di non legame), mentre il settimo rimane "spaiato" (cioè non accoppiato): $[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow]$, $2s^2 2p^5$. Per raggiungere la configurazione ad ottetto, due atomi di F possono mettere in comune i due elettroni spaiati per costituire un doppietto di legame:



Ogni atomo di F raggiunge l'ottetto grazie alle tre coppie di 'non legame' ed alla coppia di elettroni di legame in comune. Un singolo legame permette agli atomi di F di completare il proprio guscio elettronico. Pur con le dovute eccezioni possiamo affermare che gli elettroni spaiati corrispondono al numero di legami che l'atomo deve formare per raggiungere la configurazione elettronica più stabile, cioè l'ottetto. Per l'atomo di ossigeno gli elettroni spaiati sono 2, secondo la notazione di Lewis:

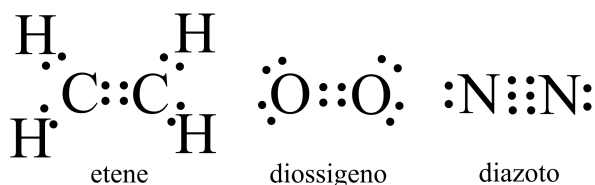


occorre quindi che entrambi vadano a formare doppietti di legame per consentire all'ossigeno di raggiungere l'ottetto. L'ossigeno quindi sarà bivalente. L'azoto, con tre elettroni spaiati nel 'ground state', sarà trivalente, mentre il C nella configurazione 'eccitata' $2s^1, 2p^3$, con 4 elettroni spaiati sarà tetravalente. Nel seguito si riportano esempi di formazione di legami tra atomi con differente valenza ed idrogeno, il quale, utilizzando l' $1s$ come strato di valenza, è sempre monovalente:



Legami multipli

Due atomi, per raggiungere configurazioni più stabili, possono mettere in compartecipazione due o anche tre doppietti dando luogo rispettivamente a doppi o tripli legami:

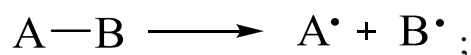


Dal punto di vista della rappresentazione simbolica, i doppietti di legame come quelli di non legame, possono essere rappresentati mediante coppie di puntini o stanghette.

Rottura di legami

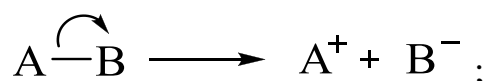
Legami covalenti tra due atomi (o gruppi di atomi) possono, oltre che formarsi, rompersi secondo due differenti modalità.

1) **Radicalica o Omolitica.** I due elettroni del doppietto di legame si separano in elettroni singoli secondo lo schema:



A^{\bullet} e B^{\bullet} rappresentano dei radicali ovvero atomi (o gruppi di atomi) sui quali risiede un elettrone spaiato. Tali specie sono altamente reattive per via della grandissima tendenza degli elettroni singoli a costituire doppietti di legame; conseguentemente i radicali (con pochissime eccezioni) hanno una brevissima esistenza. La dissociazione radicalica è spesso lo stadio iniziale di processi più complessi (Cap 11, §11.7).

2) **Ionica o eterolitica.** La migrazione di entrambi gli e^{-} del legame su uno degli atomi legati, determina la formazione di un catione e di un anione secondo lo schema:



il processo radicalico è promosso dai fotoni (reazioni fotolitiche) ed avviene eminentemente in fase gassosa, la dissociazione ionica invece è molto comune in acqua ed in altri solventi polari capaci di stabilizzare gli ioni mediante forti interazioni dipolari (§ 7.3).

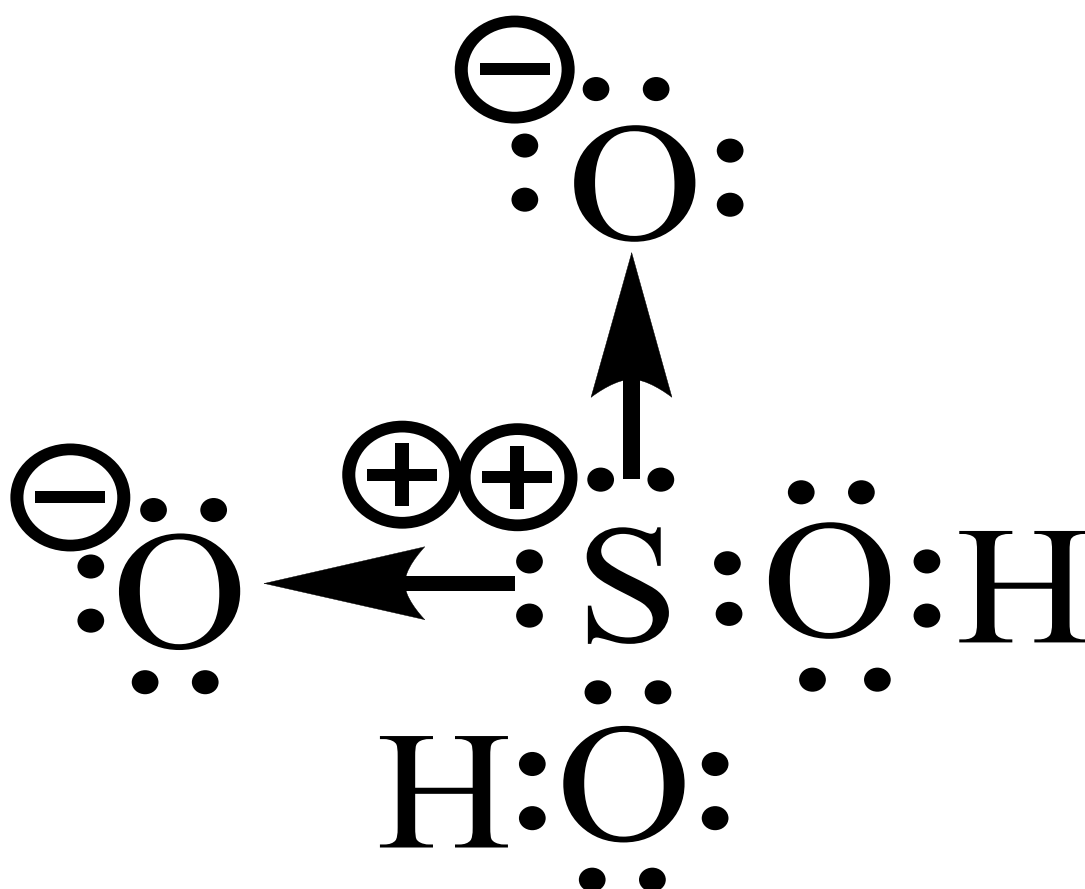
Legame covalente polare

Il doppietto di legame non è sempre equiripartito tra i due atomi legati. Se essi possiedono differente elettronegatività la carica elettronica viene maggiormente attratta dall'atomo più elettronegativo. Il legame si definisce in questo caso **legame covalente polare** e gli atomi legati assumono cariche parziali di segno opposto. Gli effetti della asimmetrica distribuzione della carica elettronica sulle proprietà molecolari sono discussi nel §6.7.

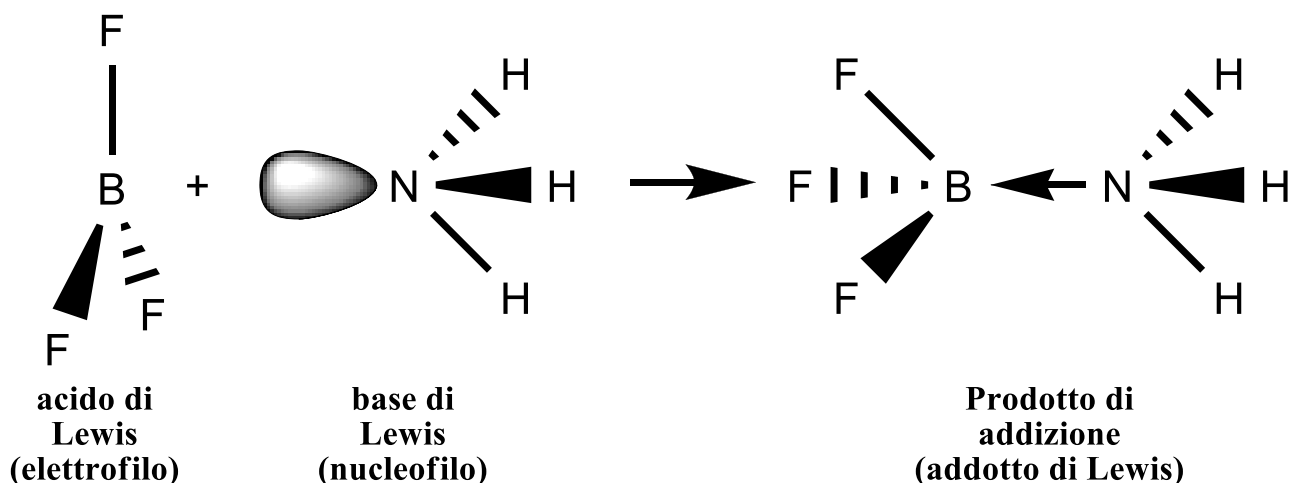
Legame covalente dativo

Il doppietto di legame è normalmente costituito da due elettroni provenienti da atomi diversi che li mettono in compartecipazione per formare un legame. A volte i due elettroni che costituiscono il legame provengono entrambi da uno solo dei due atomi legati; il particolare tipo di legame covalente che viene così ad instaurarsi tra i due atomi prende il nome di **legame covalente dativo** o più semplicemente **legame**

dativo. Perché sia possibile la formazione di un legame dativo è necessario che uno dei due atomi (il donatore) abbia un doppietto di non legame (*“lone pair”*) disponibile mentre l'altro (l'accettore) abbia una “lacuna” nell'ottetto nella quale possa ospitare il doppietto dell'atomo donatore. Tali legami determinano la formazione di cariche formali, di segno positivo sull'atomo donatore e negativo sull'accettore. Ogni qual volta nella formula di Lewis il doppietto di legame si colloca tra due atomi con carica formale opposta, esso può essere visto come un legame covalente dativo e contrassegnato mediante una freccia che va dall'atomo carico positivamente a quello carico negativamente. In termini di teoria del doppietto, il legame tra atomi di ossigeno terminali e zolfo in H_2SO_4 può essere visto come un doppietto donato dallo zolfo a ciascun ossigeno terminale. Secondo le notazioni di Lewis quindi:

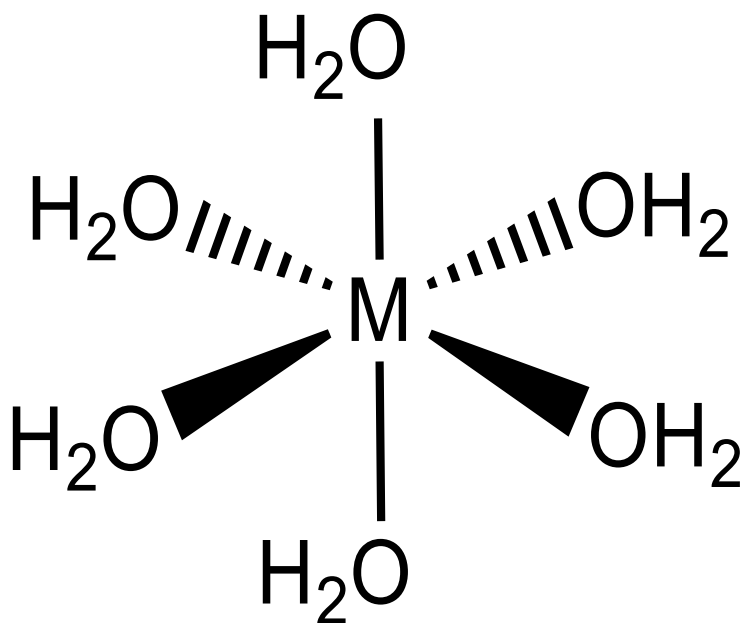


E' pertanto possibile (ma non obbligatorio) utilizzare la freccia del legame dativo per indicare il legame tra S e O nell'acido solforico. In modo analogo tutti i legami tra atomi con carica formale opposta possono essere alternativamente rappresentati da stanghette o frecce. Classici esempi di legami covalenti dativi sono forniti dagli 'addotti di Lewis' composti di addizione derivanti dalla interazione di un acido con una base di Lewis (§10.6):



Schema 10.6.1 Esempio d'interazione acido-base di Lewis (vedi § 10.6).

Esempi altrettanto interessanti di legame dativo sono forniti dai “complessi metallici”, nei quali il catione metallico centrale agisce da accettore di doppietti elettronici in virtù della carica positiva e della lacuna elettronica nel guscio di valenza. Esistono numerose molecole (definite **leganti**) che possiedono atomi con doppietti elettronici di non legame disponibili a svolgere il ruolo di donatori. Tra i leganti possiamo annoverare ioni negativi come Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- ecc., ma anche molecole neutre (NH_3 , H_2O , CO ecc.) possono agire da donatori purché possiedano doppietti di non legame. I leganti formano con gli ioni metallici dei legami covalenti dativi, detti di **coordinazione**, che danno origine alla importante classe dei composti di coordinazione (App C e D):



6.2 FORMULE DI STRUTTURA (DI LEWIS)

Le **formule di struttura o strutture di Lewis** forniscono informazioni sulle caratteristiche chimico-fisiche di un composto con un dettaglio notevolmente maggiore di formule empiriche e molecolari (§2.5), perchè oltre ad indicare la composizione atomica della molecola specificano le modalità con cui gli atomi sono tra loro legati e la distribuzione di doppietti di legame e di non legame nei gusci di valenza di ogni atomo. La formulazione delle corrette strutture di Lewis è il frutto di buon senso chimico e dell'applicazione di alcune fondamentali regole.

Regole per la corretta formulazione delle 'strutture di Lewis'

Ogni formula di Lewis deve soddisfare, quando è possibile, due fondamentali requisiti: a) attribuire 8 elettroni al guscio di valenza di ogni atomo (eccezion fatta per l'H che completa il guscio con 2); b) esplicitare quanti degli 8 elettroni del guscio esterno sono doppietti di legame (quindi condivisi con un altro atomo) e quanti di non legame (di esclusiva pertinenza dell'atomo sul quale sono localizzati). Per raggiungere quest'obiettivo si consiglia il seguente procedimento a 4 successivi stadi:

- 1) **Sommare il numero di elettroni che possono essere complessivamente ospitati dai singoli atomi nei gusci di valenza in caso di loro totale riempimento. Il contributo alla sommatoria di ogni singolo atomo sarà per tutti 8, tranne che per l'idrogeno capace di ospitare solo $2e^-$. Il numero corrispondente a questa sommatoria verrà indicato come N_{tot} .**
- 2) **Sommare il n° di elettroni di valenza di ciascun atomo della molecola per ottenere il n° totale di elettroni di valenza indicato come N_{val} .**
- 3) **La differenza $N_{tot} - N_{val}$ darà il n° di elettroni di legame, indicato come N_{leg} .**
- 4) **La differenza $N_{val} - N_{leg}$ sarà pari al n° di elettroni del guscio di valenza non impegnati nel legame (e^- di non legame), indicato come N_{nonleg} .**

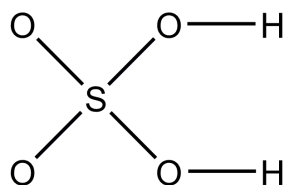
La individuazione non ambigua del n° di doppietti di legame e di non legame è un'ottima base di partenza per la formulazione delle strutture di Lewis (spesso per la medesima molecola esistono più formule, §6.3). Le relative distribuzioni elettroniche possono risultare notevolmente diverse da quelle degli atomi neutri; questo comporta la localizzazione su alcuni atomi di **cariche** che vengono dette **formali** perché riflettono solo in parte la reale situazione fisica. Dette cariche, unitamente alla indicazione della corretta geometria molecolare assunta da ciascun atomo in base al **numero sterico**, sono fondamentali per una accurata interpretazione e/o previsione delle proprietà chimiche e fisiche delle molecole.

Esempio di applicazione del procedimento a 4 stadi.

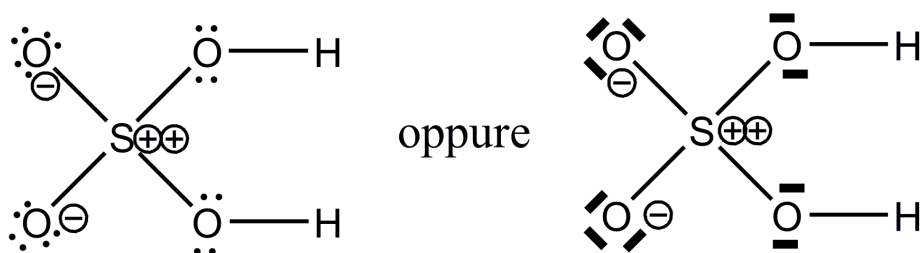
Molecola H_2SO_4

$$\begin{array}{rclcl} & 2\text{H} & 1\text{S} & 4\text{O} & \\ & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\ \text{N}_{\text{tot}} = & (2 \times 2) + & 8 + & (8 \times 4) = & \mathbf{44} \quad \mathbf{e^- \text{ totali}} \\ \text{N}_{\text{val}} = & (2 \times 1) + & 6 + & (6 \times 4) = & \mathbf{32} \quad \mathbf{e^- \text{ di valenza}} \\ \text{N}_{\text{tot}} - \text{N}_{\text{val}} = \text{N}_{\text{leg}} & = 44 - 12 = & \mathbf{12e^-} & \mathbf{\text{di legame}} & \text{che corrispondono a 6 legami.} \\ \text{N}_{\text{val}} - \text{N}_{\text{leg}} = \text{N}_{\text{nonleg}} & = 32 - 12 = & \mathbf{20 e^-} & \mathbf{\text{di non legame}} & \text{che corrispondono a 10 doppietti.} \end{array}$$

Il conteggio ci permette di stabilire che dobbiamo piazzare nella formula 6 legami e 10 doppietti di non legame. Ponendo al centro l'atomo S legato a 4 O, gli ultimi due legami devono collegare due dei 4 atomi di O (a piacere) ai rimanenti due atomi di H:



Per completare la struttura di Lewis è necessario, a questo punto, sistemare gli elettroni di non legame ($\text{N}_{\text{nonleg}} = 20$). Questi vanno collocati in modo da riempire gli ottetti di ogni atomo (solo un doppietto per gli idrogeni):



Le strutture sopra riportate sono formule di Lewis 'canoniche' nelle quali ogni atomo ha completato il proprio ottetto. La distribuzione elettronica comporta la comparsa di **cariche formali** sull'atomo di S e su due atomi di ossigeno. Per calcolare queste cariche bisogna tener presente che un doppietto di non legame addensa sull'atomo portatore due cariche negative, mentre uno di legame distribuisce le due cariche tra gli atomi legati, quindi comporta un contributo di carica di -1 su ognuno di essi. La carica formale si calcola sommando il contributo di carica dei doppietti di legame ($1e^-$) e di non legame ($2e^-$) per ogni singolo atomo della molecola. Se il totale della somma risulta superiore al n° di elettroni di valenza (gli elettroni cioè posseduti nel

guscio esterno dagli atomi neutri), sull'atomo sono localizzate un n° di cariche formali negative corrispondenti all'esubero elettronico. Viceversa se il n° di elettroni attribuiti all'atomo risulta inferiore al n° di elettroni di valenza va formalizzato sull'atomo un corrispondente n° di cariche positive. L'equazione algebrica utile per il calcolo della carica formale (CF) è:

$$\text{C.F.} = (\text{Gruppo dell'elemento}) - (\text{n° e}^- \text{ di non legame}) - 1/2 (\text{n° e}^- \text{ di legame}).$$

Nel caso dell' H_2SO_4 il calcolo localizza una carica formale negativa su ogni atomo di O terminale (non legato ad H) e due positive sullo zolfo (molecola neutra). Le cariche formali vengono rappresentate all'interno di circoletti (\oplus e \ominus).


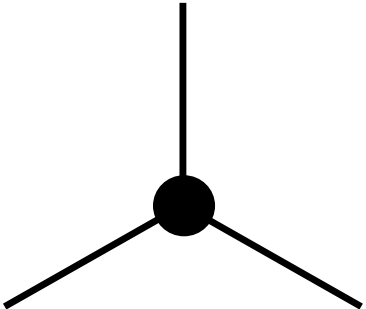
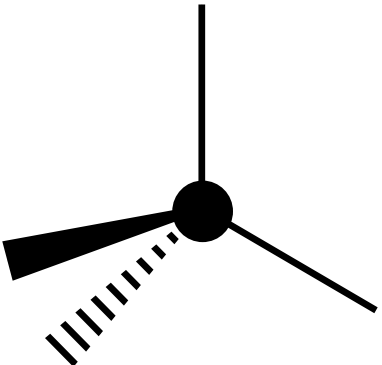
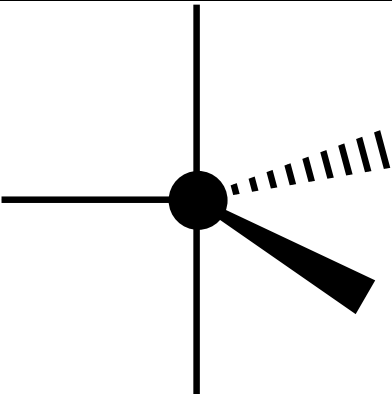
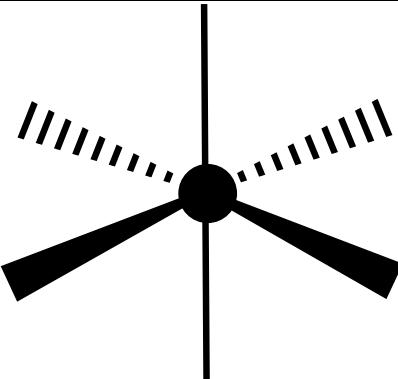
Esercizio consigliato: *applicare il procedimento a 4 stadi per l'individuazione di formule di Lewis della molecola di acido nitrico HNO_3 .*

NB: il calcolo della carica formale (C.F.) presenta un'importante differenza rispetto a quello relativo all'attribuzione del numero di ossidazione (N.O., §10.17). Per la C.F. tutti i doppietti di legame vengono considerati equamente ripartiti tra gli atomi che li condividono. Per il N.O. gli elettroni del legame vengono entrambi attribuiti all'atomo più elettronegativo, il che corrisponde a considerare ionici tutti i legami tra eteroatomi. Nessuna delle due rappresentazioni corrisponde alla reale distribuzione fisica delle cariche.

Numero sterico e configurazioni geometriche

Le formule di Lewis permettono di dedurre importanti caratteristiche strutturali delle molecole. La geometria dei legami è dettata dalla mutua repulsione di doppietti di legame e di non legame del guscio di valenza, i quali tendono ad occupare aree spaziali il più possibile lontane le une dalle altre (si tratta, ricordiamo, di cariche dello stesso segno). Per definire la configurazione geometrica che consente il massimo allontanamento tra i doppietti del guscio di valenza è molto utile fare riferimento al **numero sterico (N.S.)**. ***Questo numero corrisponde alla somma degli atomi direttamente legati (non importa se con legame singolo o multiplo) e dei doppietti di non legame che insistono sull'atomo in esame.*** Ad ogni N.S. compete la configurazione geometrica che consente la minore repulsione sterica tra i doppietti elettronici (teoria della **VSEPR**, dall'inglese **Valence Shell Electron Pair Repulsion**). Le geometrie di N.S. che vanno da 2 a 6 sono riportate in Tab 6.2.1. Lievi distorsioni delle geometrie 'regolari' sono determinate dall'eventuale presenza di doppietti di non legame. Un doppietto di non legame (d), infatti, è caratterizzato da una distribuzione di carica (nuvola elettronica) più larga ed espansa rispetto al doppietto di legame (a). Tali doppietti pertanto comprimono gli angoli dei residui legami e conducono a configurazioni 'distorte'. Così CH_4 (a^4), H_2SO_4 (a^4), SO_3 (a^3) ecc. assumono le geometrie 'regolari' del rispettivo N.S., mentre NH_3 (a^3d^1), H_2O (a^2d^2), SO_2 (a^2d^1) ecc. assumono geometrie variamente 'distorte' dalla presenza di doppietti di non legame nel guscio di valenza dell'atomo centrale (vedi esempi nel seguito).

Tab 6.2.1 Relazione tra numero sterico e geometria molecolare in base alla teoria della VSEPR.

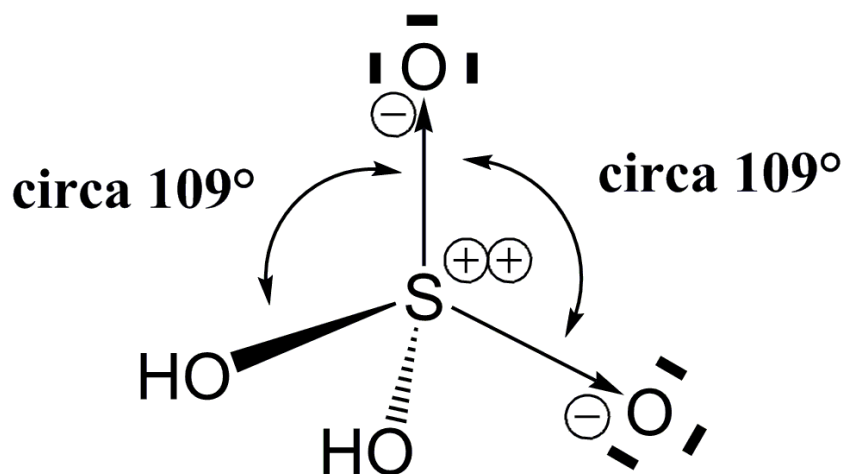
<i>Numero sterico</i>	<i>Geometria</i>	<i>Angoli di legame</i>	<i>Configurazione geometrica</i>
2	Lineare	180°	
3	Trigonale planare	120°	
4	Tetraedrica	109°	
5	Bipiramide trigonale	120° e 90°	
6	Ottaedrica	90°	

Esempi di formule di struttura (Lewis):

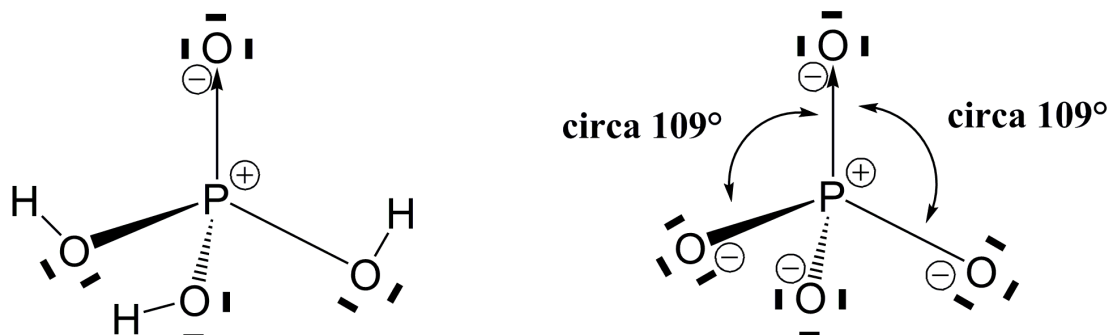
Si riportano degli esempi con figure per la rappresentazione di strutture molecolari. Oggi, oltre alle ben note formule di Lewis, si utilizzano modelli basati su convenzioni universali: gli atomi sono rappresentati mediante sfere di vario colore, in particolare l'idrogeno è grigio chiaro, il carbonio nero, l'ossigeno rosso, l'azoto blu, lo zolfo giallo, il fosforo violetto ed i metalli sono generalmente verdi o grigi con varie gradazioni. I legami sono indicati come dei cilindri congiungenti gli atomi, mentre i doppietti di non legame sono delle piccole sfere di colore rosa. Le formule di Lewis, in quest'ambito, sono le più semplici, ma non sempre adeguatamente accurate. Per prevedere ed interpretare caratteristiche strutturali e conformazionali delle molecole, e soprattutto per valutare possibili interazioni intermolecolari 'host-guest' fondamentali in campo biologico e farmacologico, si fa oggi largo uso dei calcolatori; l'attività connessa prende il nome di **molecular modelling**. La conoscenza della corretta geometria molecolare è un fattore di fondamentale importanza per la corretta interpretazione delle proprietà chimiche e fisiche delle molecole e per la valutazione delle possibili modalità di interazione (vedi §6.5 e lettura alla fine del paragrafo).

Vengono riportate nel seguito le strutture di alcune comuni piccole molecole (o ioni) inorganici. Le determinazioni diffrattometriche hanno dimostrato che le strutture reali sono sempre in ottimo accordo con quelle previste dalla VSEPR e dal numero sterico (N.S.). Per alcune molecole invece delle tradizionali rappresentazioni di Lewis, abbiamo riportato modelli 'ball and stick', atti a illustrare la struttura tridimensionale delle molecole e dei legami tra gli atomi. In queste rappresentazioni viene a volte usato il colore per contraddistinguere gli atomi (rosso ossigeno; nero carbonio; blu azoto, grigio idrogeno, rosa doppietti di non legame, ecc.), mentre i legami sono rappresentati da stanghette.

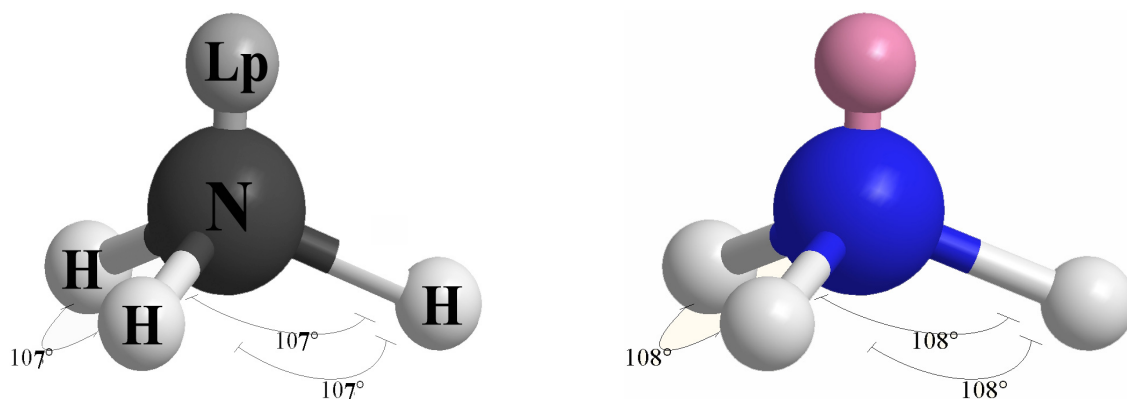
Acido solforico H_2SO_4 . N.S. = 4 = (4 atomi legati + 0 doppietti di non legame, a^4). Struttura tetraedrica dello zolfo centrale (109°). La medesima geometria viene assunta dal CH_4 e H_3PO_4 che hanno il medesimo N.S. (a^4):



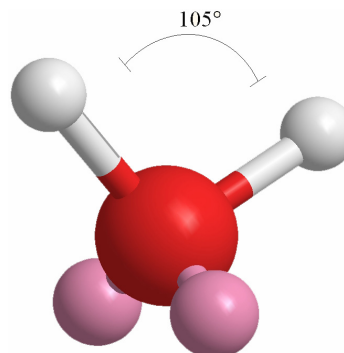
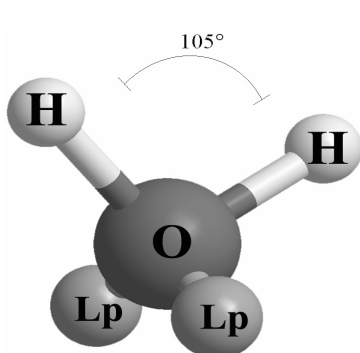
Acido ortofosforico (H_3PO_4) ed ortofosfati (PO_4^{3-}). N.S. = 4 = (4 atomi legati + 0 doppietti di non legame, a^4). Struttura tetraedrica regolare ($109,5^\circ$) come H_2SO_4 e CH_4 :



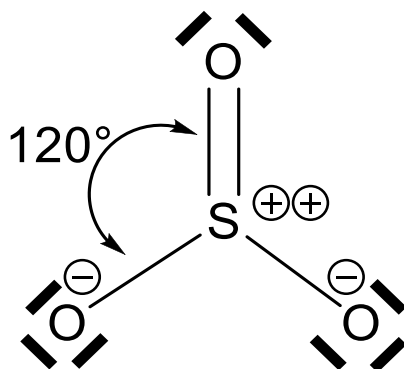
Ammoniaca NH_3 . N.S. = 4 = (3 atomi legati + 1 doppietto di non legame, a^3d^1). Struttura tetraedrica distorta ($107,5^\circ$). Il N.S. 4 impone geometria tetraedrica, il doppietto di non legame, più largo di quelli di legame, comprime l'angolo H-N-H di $\approx 2^\circ$ (da $109,5^\circ$ teorici a $107,5^\circ$):



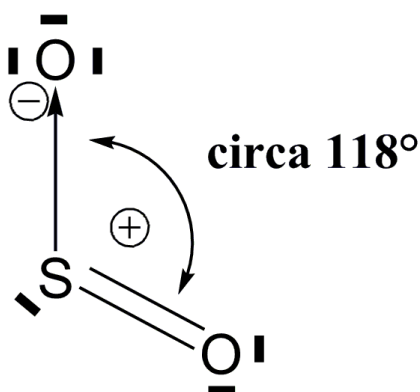
Acqua H_2O . N.S. = 4 = (2 atomi legati + 2 doppietti di non legame, a^2d^2). La struttura tetraedrica regolare ($109,5^\circ$) viene distorta da due doppietti di non legame; ne consegue una contrazione dell'angolo di legame di $\approx 5^\circ$ (da $109,5^\circ$ a $104,5^\circ$):



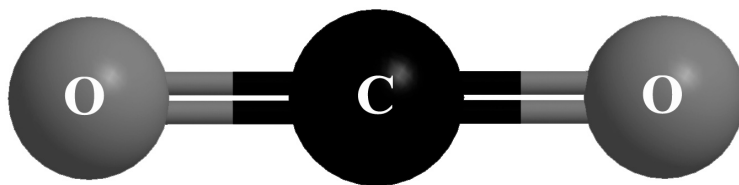
Triossido di solfo SO_3 . N.S. = 3 = (3 atomi legati + 0 doppietti di non legame, a^3).
Struttura triangolare planare (120°):



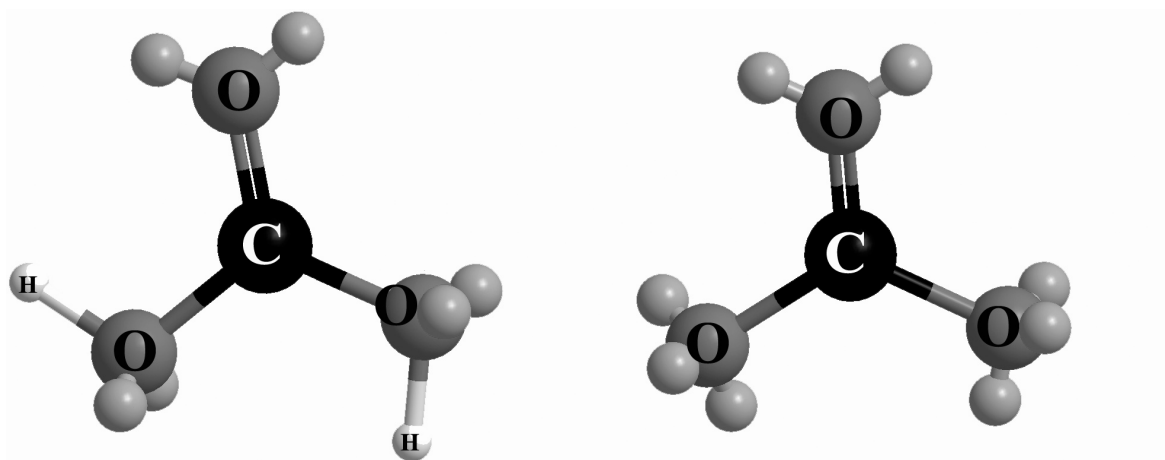
Biossido di solfo SO_2 . N.S. = 3 = (2 atomi legati + 1 doppietto di non legame, $a^2 d^1$).
Struttura trigonale piegata (“bent” $\sim 118^\circ$). Il doppietto di non legame ed anche il doppio legame comprimono l’angolo O-S-O sino ad un valore di ca. 118° :



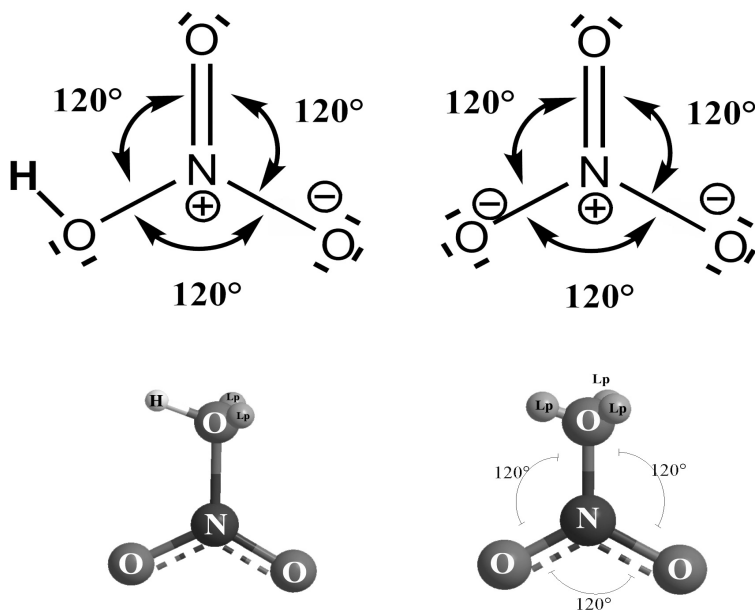
Biossido di carbonio CO_2 . N.S. = 2 = (2 atomi legati + 0 doppietti di non legame, a^2).
Struttura lineare $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (180°)



Acido carbonico H_2CO_3 e carbonati CO_3^{2-} . N.S. = 3 = (3 atomi legati + 0 doppietti di non legame, a^3). Struttura triangolare planare (120°):



Acido nitrico HNO_3 e nitrati NO_3^- . N.S. = 3 = (3 atomi legati + 0 doppietti di non legame, a^3). Struttura triangolare planare (120°):



6.3 RISONANZA (MESOMERIA)

Il legame di Lewis è attribuito ad un doppietto elettronico localizzato tra due atomi. Vi sono però doppietti di legame (elettroni) che risultano ‘delocalizzati’ tra più di 2 atomi; una diretta razionalizzazione di questi legami non può essere fornita dalla teoria di Lewis del doppietto elettronico bicentrico. Il concetto di **risonanza** (o di **mesomeria**) è stato introdotto nella teoria di Lewis per interpretare legami policentrici, cioè legami (elettroni di legame) delocalizzati su più di 2 nuclei.

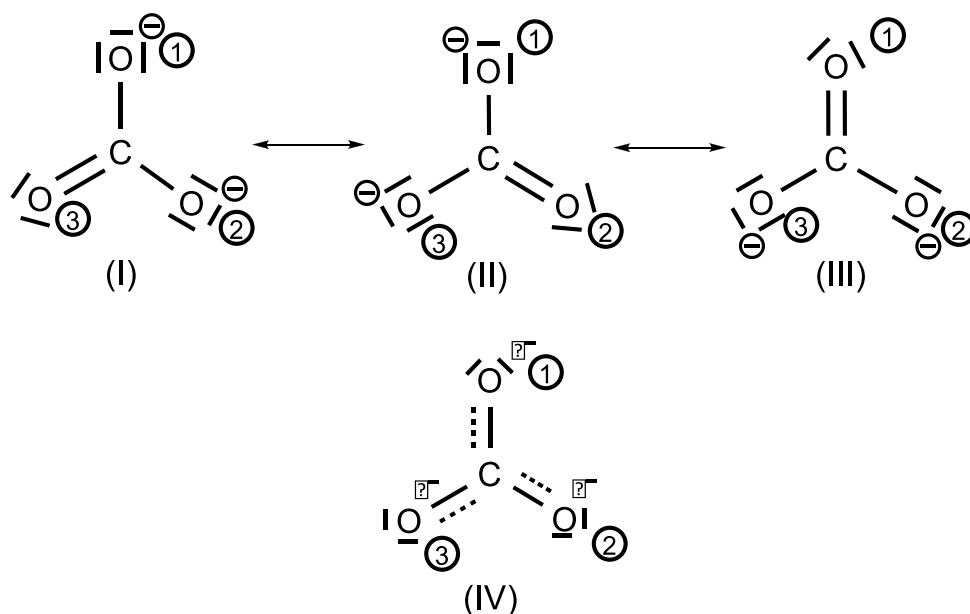


Fig 6.3.1 Tre formule limite di risonanza di Lewis per lo ione carbonato e rappresentazione delocalizzata dell'ibrido di risonanza (IV).

Lo ione carbonato può essere rappresentato mediante tre formule limite (canoniche) di uguale stabilità [Fig 6.3.1: (I), (II) e (III)]. Ognuna di esse attribuisce alternativamente carattere di legame singolo a due dei tre legami C-O e di doppio al terzo. Numerose determinazioni strutturali dimostrano che la lunghezza sperimentale dei tre legami C-O (1,36 Å) è identica ed intermedia tra quella di un legame singolo (C-O 1,43 Å) e uno doppio (C=O 1,23 Å). Questo significa che nessuna delle tre formule, da sola, fornisce un'adeguata descrizione della struttura molecolare. La teoria della risonanza definisce (I), (II) e (III) **formule limite** (dette anche **canoniche** perché fedeli al ‘canone’ di Lewis dell’ottetto e della coppia di elettroni localizzati) di una specie chimica le cui proprietà non corrispondono a nessuna di esse, ma piuttosto a quelle di un **ibrido**, media pesata (in base alla rispettiva energia) di tutte le formule limite possibili. Un paragone cui spesso si ricorre per illustrare il concetto di ibrido è tratto dal mondo animale: il mulo, ibrido di un’asina e di un cavallo, non è asino né cavallo, possiede piuttosto caratteristiche intermedie tra le due specie. Dal punto di vista elettronico, l’ibrido può essere visto come il risultato della delocalizzazione del

doppio legame su più atomi; per lo ione carbonato il fenomeno è a volte rappresentato mediante una linea tratteggiata che si estende sugli atomi interessati come nella (IV) di Fig 6.3.1. E' tuttavia necessario ricordare che la (IV) non è una formula di Lewis 'canonica' perché prevede delocalizzazione di una coppia di elettroni su più di due atomi.

Un'altra molecola che viene ben interpretata dalla teoria della risonanza, è il benzene (Fig 6.3.2). La formula (I) attribuirebbe ai legami C1-C6, C2-C3, C4-C5 un carattere doppio ed ai legami C1-C2, C3-C4, C5-C6 un carattere singolo. In realtà determinazioni strutturali dimostrano che i legami dell'anello sono identici. E' necessario scrivere le due formule limite (I) e (II) e ricorrere al concetto di ibrido di risonanza per spiegare che la lunghezza dei 6 legami C-C (1,39 Å) è identica ed intermedia tra quella di un legame singolo (1,47 Å) e quella di un legame doppio (1,34 Å). La linea tratteggiata della formula (III) descrive il fatto che i tre doppi legami sono di fatto delocalizzati su tutti i 6 atomi di carbonio dell'anello. Bisogna tuttavia ricordare che la (III) di Fig 6.5.2 come la (IV) di Fig 6.5.1, non possono essere considerate formule di Lewis poichè prevedono doppietti policentrici.

Energia di risonanza

Calcoli teorici dimostrano che una molecola descritta come un ibrido di risonanza, possiede un'energia più bassa di quella calcolata per ognuna delle formule limite. Per **“energia di risonanza”** si intende **la differenza di energia esistente tra la più stabile delle formule limite e la molecola reale** (cioè l'ibrido). Poiché la risonanza altro non è che delocalizzazione elettronica, possiamo concludere che quanto più vasta è l'area entro la quale possono muoversi gli elettroni, tanto più bassa è l'energia della molecola.

Un classico esempio di stabilizzazione per risonanza è fornito dalla molecola di benzene, che possiede una stabilità molto maggiore di quella prevedibile sulla base di una struttura contenente tre doppi legami. Calcoli termochimici attribuiscono al benzene un'energia di risonanza di 150,5 kJ/mol, tale valore può essere considerato la differenza di energia tra la molecola reale (l'ibrido di risonanza) ed una delle due formule limite più stabili (I) o (II) di Fig 6.3.2 (sono denominate formule di Kekulé e sono molto più stabili di altre formule limiti che, tuttavia, danno anch'esse un contributo, sia pure molto inferiore, all'ibrido):

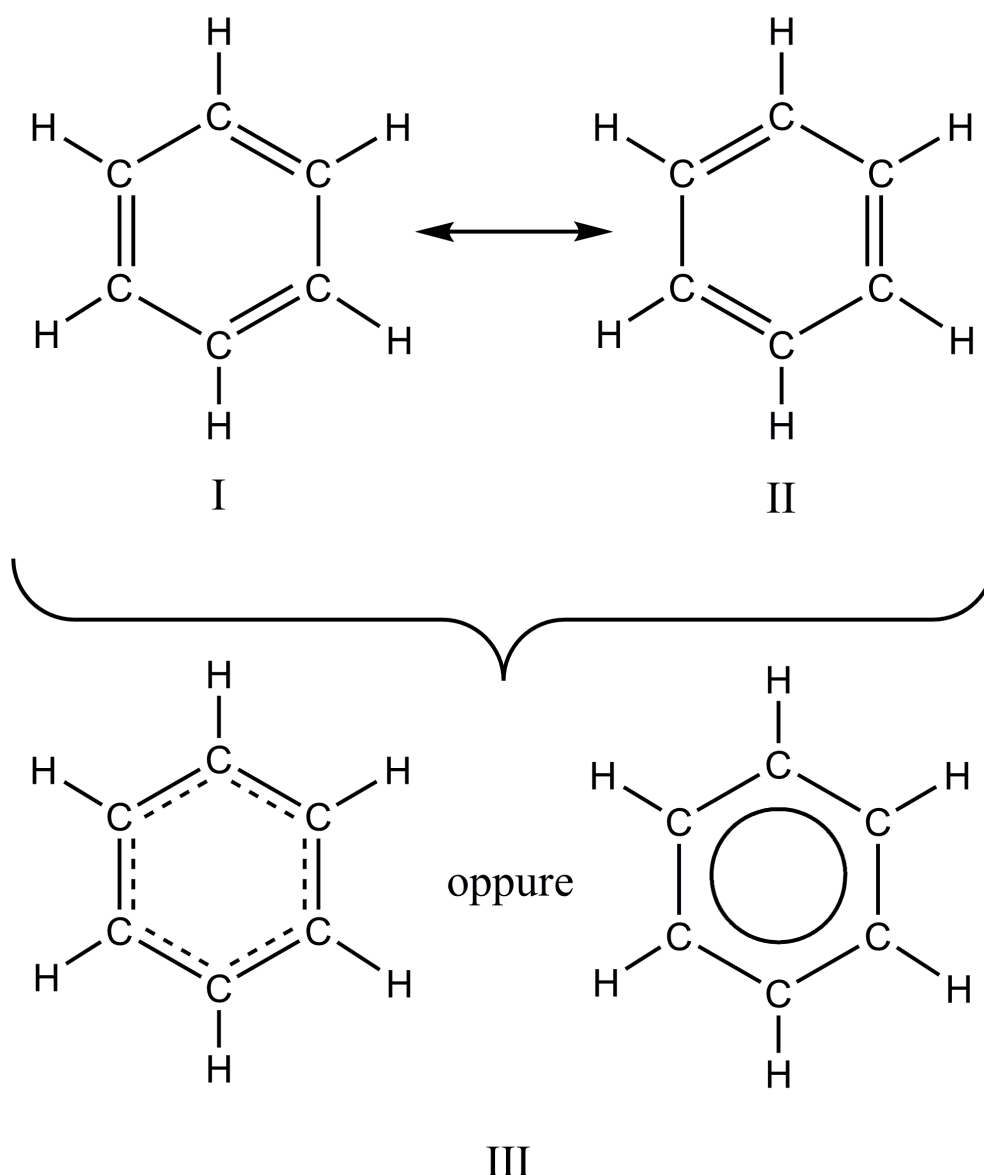


Fig 6.3.2 In alto due formule limite di risonanza per il benzene (Kekulé); le rappresentazioni (III), in basso, pur fisicamente realistiche, non sono conformi al canone di Lewis (doppietto localizzato).

La risonanza è un fondamentale criterio interpretativo della stabilità di molecole, ioni, radicali e stati di transizione (ST, §10.1). L'acidità dell'acido acetico (capacità di cedere un protone), ad esempio, è fortemente incrementata dalla risonanza che stabilizza lo ione acetato distribuendo la carica negativa sui due atomi di ossigeno. Analogamente l'acidità del fenolo $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ è molto maggiore di quella del cicloesanololo (analogo alcool alifatico privo di formule risonanti), perché la risonanza permette di distribuire la carica negativa del fenato $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, oltre che sull'ossigeno, sugli atomi di C *orto* e *para* dell'anello benzenico (in totale 4 atomi):

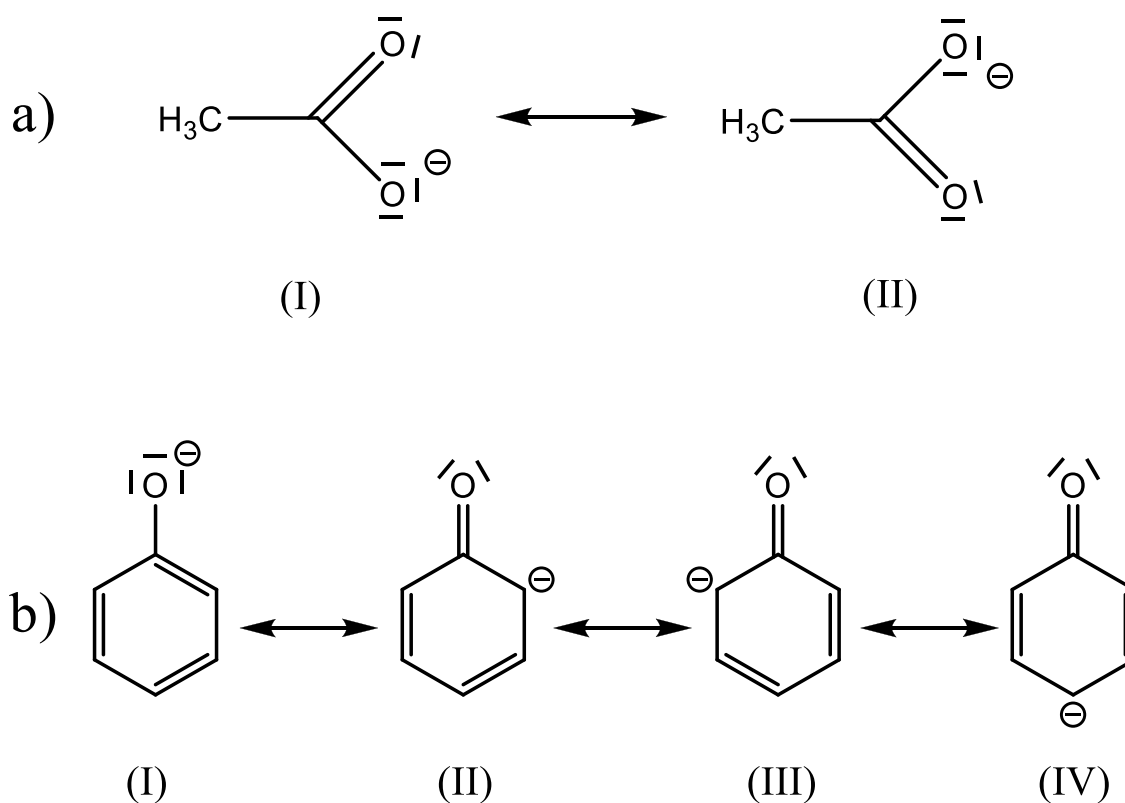


Fig 6.3.3 Formule limite di risonanza di a) ione acetato, b) ione fenato. La stabilizzazione per risonanza dei due ioni determina forti incrementi di acidità dei rispettivi acidi coniugati.

Quando la risonanza stabilizza stati di transizione ed intermedi di reazione determina spettacolari incrementi della velocità di reazione perché abbassa l'energia di attivazione del processo (§10.1 e B.4.2).

*N.B. Il fenomeno della mesomeria non va confuso con quello della **tautomeria** (o **protomeria**). Quest'ultimo è dovuto al trasferimento di un protone da un sito ad un altro della medesima molecola. In soluzioni acquose di acido solforico, ad esempio, i due protoni si spostano rapidamente dall'uno all'altro dei quattro atomi di ossigeno. Lo stesso avviene per tutti gli ossoacidi con un numero di atomi di ossigeno più alto degli idrogeni 'acidi', e per un gran numero di altri composti nei quali il protone ha la possibilità di essere 'ospitato' da differenti atomi (siti accettori) di una stessa molecola. La tautomeria è un processo che coinvolge un'entità di massa relativamente importante come il protone ed avviene in tempi caratteristici di reazioni chimiche veloci (il processo di scambio è in genere molto veloce se il solvente è H_2O , ma può diventare lento in solventi 'aprotici'). La mesomeria coinvolge solo spostamento di elettroni, di massa molto minore del protone, ed avviene nei tempi caratteristici degli spostamenti elettronici ($\approx 10^{-14}s$), di gran lunga inferiori rispetto a quelli delle più veloci reazioni chimiche limitate solo dai tempi di diffusione delle molecole ($\approx 10^{-10}s$).*

6.4 STRATI DI VALENZA ESPANSI E OTTETTI INCOMPLETI

E' nota la stabilità delle configurazioni $ns^2 np^6$ e la conseguente regola dell'ottetto. Bisogna tuttavia ricordare che per atomi che utilizzano il terzo ed i successivi gusci di valenza, entrano in gioco anche i sottolivelli d disponibili, per questi atomi, con relativa facilità. Il coinvolgimento dei sottolivelli (orbitali) d nella formazione di legami prende il nome di **espansione dello strato di valenza** (spesso sinteticamente, ma un po' impropriamente, denominato **espansione dell'ottetto**). Il fenomeno interessa atomi del III Periodo (molto spesso P o S) che possono ospitare grazie agli orbitali d un numero di elettroni ben superiore ad 8 nel proprio guscio di valenza (teoricamente fino a 18). Rifacciamoci alla molecola di H_2SO_4 di cui abbiamo già descritto geometria e struttura di Lewis. La formula (I) della Fig. 6.4.1 non interpreta interamente le proprietà della molecola; la lunghezza sperimentalmente osservata del legame S-O (1,56 Å) è, infatti, intermedia tra quella di un legame singolo (1,66 Å) e quella di un legame doppio S=O (1,48 Å). L'ipotesi di espansione dello strato di valenza permette di spiegare il parziale carattere doppio del legame S-O, mediante le strutture (II) (III) e (IV) che attribuiscono 10 o 12 elettroni all'atomo di zolfo centrale. E' probabile che il miglior modo di descrivere la molecola sia considerarla un ibrido di risonanza tra le formule limite (I), (II), (III) e (IV). Un recente lavoro di chimica teorica (*J. Chem. Ed.*, **2009**, 86, 1241-47) ha confutato la possibilità di espansione dello strato di valenza per via di una energia troppo elevata degli orbitali $3d$ dello S che dovrebbero contribuire alla formazione dei doppi legami. In attesa di un definitivo chiarimento noi diamo credito all'evidenza sperimentale del legame S-O più corto di quanto ci aspetteremmo per un legame singolo.

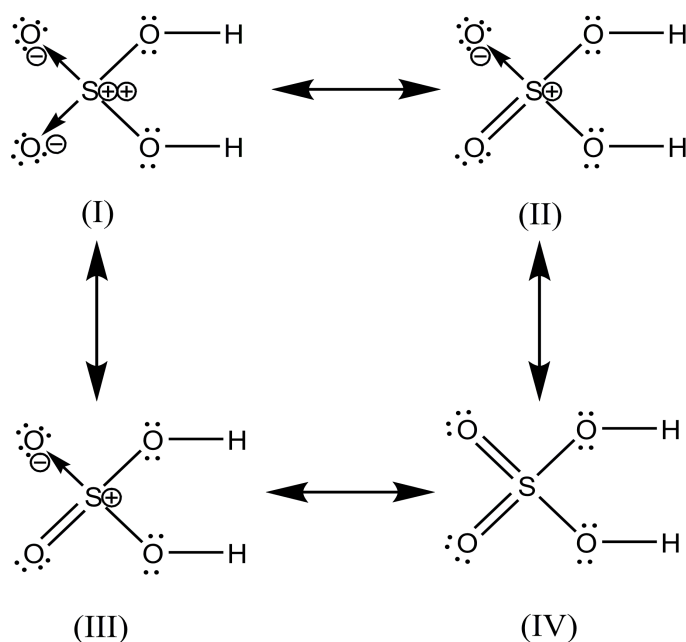


Fig 6.4.1 Formule limite di risonanza dell'acido solforico comprensive di formule con più di 8 elettroni sullo zolfo (ottetto espanso).

Analogamente formule limite con strato di valenza espanso debbono essere prese in considerazione per composti del fosforo quali acido fosforico e fosfati, Fig 6.4.2, ma non sono plausibili per acido nitrico e nitrati per i quali non esiste da parte dell'atomo di azoto (secondo strato di valenza) la possibilità di ospitare elettroni in orbitali *d*.

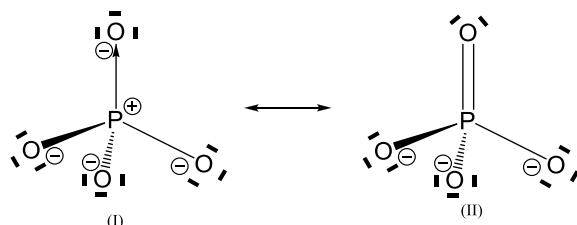


Fig 6.4.2. Formule limite per lo ione fosfato, la (II) attribuisce 10 e^- al guscio di valenza di P.

Ottetti incompleti. Alcuni elementi collocati a sinistra del blocco *p* della tavola periodica, in particolare boro ed alluminio, danno luogo a composti con ottetti incompleti. Uno di questi è il BF_3 la cui struttura di Lewis è la (I) di Fig 6.4.3. L'atomo di boro, con solo 6 elettroni nel guscio esterno, presenta una lacuna che può essere compensata mediante il trasferimento di uno dei doppietti di non legame degli atomi di fluoro verso il boro. La molecola deve quindi essere rappresentata come un ibrido di risonanza tra le strutture: (I), (II), (III), (IV). Ciascuna formula limite dà un "contributo" alla reale situazione fisica della molecola che è tanto maggiore quanto più la formula risulta stabile (bassa energia). Nel caso del BF_3 la (I), che non presenta separazione di cariche, possiede un'energia notevolmente inferiore alle altre ed è pertanto quella che meglio descrive la reale distribuzione degli elettroni di valenza. Il contributo di (II) (III) e (IV) è tuttavia testimoniato da una distanza di legame B-F (1,31 Å) inferiore a quella di un legame B-F singolo (1,35 Å).

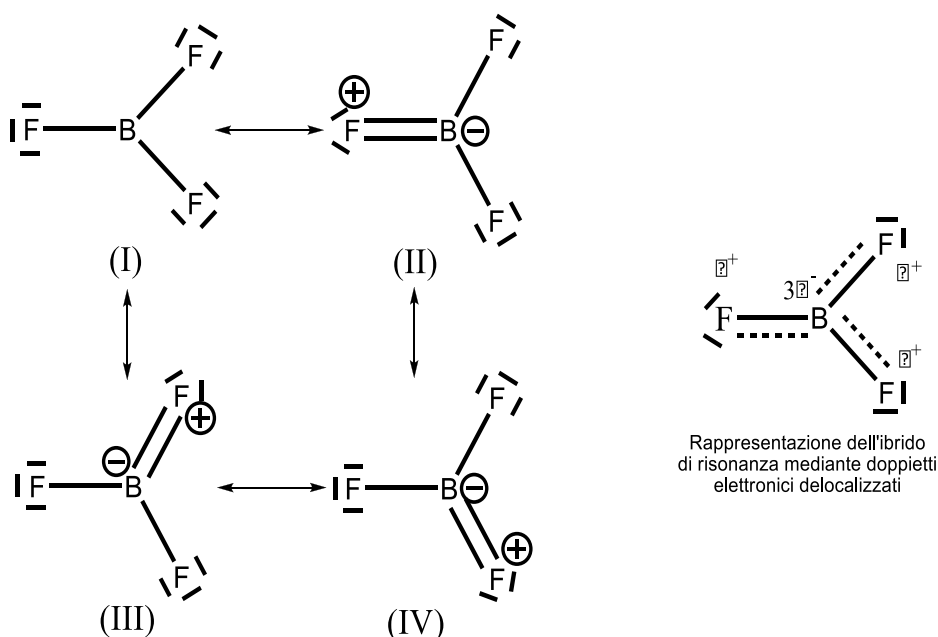
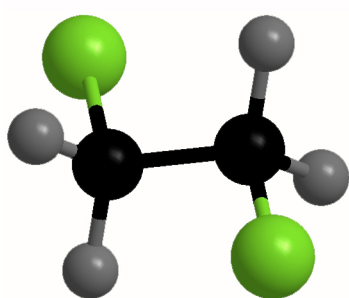


Fig 6.4.3 Risonanza per la molecola elettron-povera BF_3 . (Manca un doppietto su F di (II)).

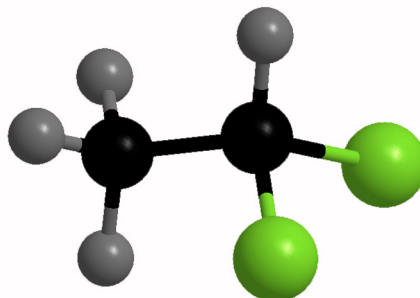
6.5 ISOMERI E CONFORMERI

Le sostanze vengono mirabilmente codificate mediante *formule chimiche*, un linguaggio scientifico sintetico largamente utilizzato e comprensibile (almeno in parte) anche dai ‘non addetti ai lavori’ (§2.5). Esistono vari tipi di formule ciascuna delle quali identifica, a vari livelli di approssimazione, caratteristiche chimico-fisiche della sostanza in oggetto. Il modo più semplice e veloce di rappresentare un composto è la **formula empirica** che indica il rapporto numerico tra gli atomi all’interno della molecola (è il primo prodotto dei risultati di un’analisi elementare). Ad un livello più alto di approssimazione la codificazione è affidata alle **formule molecolari** che specificano il n° di atomi di ogni elemento che fanno parte di una molecola (§2.5). Infine **formule di struttura** e **modelli molecolari** completi di doppietti di legame, di non legame, cariche formali e geometrie descrivono nei massimi dettagli le caratteristiche molecolari. Le descrizioni più rudimentali si prestano spesso a notevoli ambiguità, sicché una medesima formula empirica può indicare numerose entità molecolari differenti. Un classico esempio è fornito dalla formula empirica CH_2O , cui possono corrispondere numerosissime differenti specie. Due di queste sono: 1) l’aldeide formica la cui molecola è costituita da 4 atomi: 1C, 2H, 1O; 2) il glucosio, che pur possedendo il medesimo rapporto atomico (1:2:1) ha una molecola costituita da 24 atomi: 6C, 12H, 6O: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Anche sostanze che presentino la medesima formula molecolare (e quindi gli stessi atomi), possono dar luogo a composti differenti definiti **isomeri**. In base alle caratteristiche strutturali che li contraddistinguono, gli isomeri vengono catalogati in due grandi famiglie:

a) **isomeri strutturali** o costituzionali: sono composti nei quali i medesimi atomi danno luogo a strutture diverse tra le quali non esiste alcuna relazione geometrica.

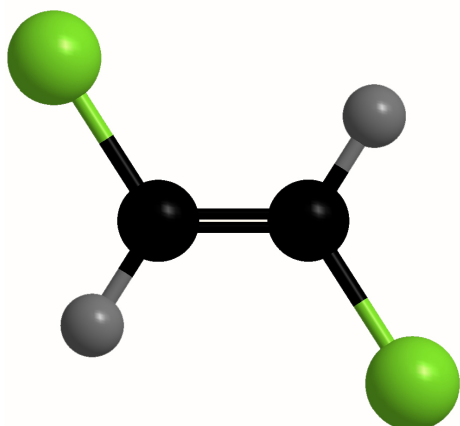


1,2-dicloroetano

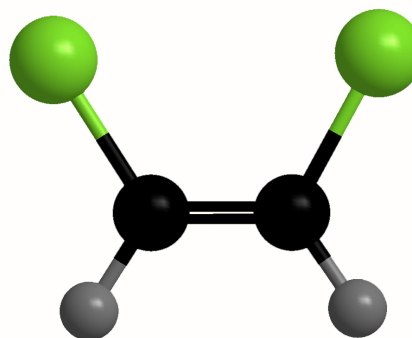


1,1-dicloroetano

b) **stereoisomeri**: sono composti che differiscono per una specifica disposizione spaziale dei gruppi sostituenti. Una comune classe di stereoisomeri è quella degli **isomeri geometrici cis/trans**, differenti per la disposizione di due sostituenti ‘costretti’ dalla stessa parte o da parti opposte da impedita rotazione attorno ad un doppio legame o da altro fattore vincolante:

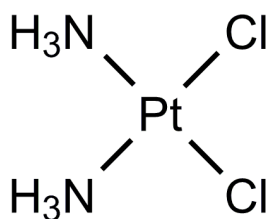


trans-dicloroetilene

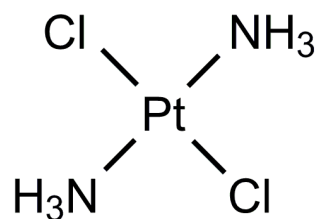


cis-dicloroetilene

Analoghe differenze di geometria possono verificarsi in complessi planari quadrati di vari metalli di transizione, tra i quali la coppia di isomeri geometrici più famosa è certamente quella dei diamminodicloro-platino(II):



cis-diamminodicloro-platino(II)
antitumorale molto attivo

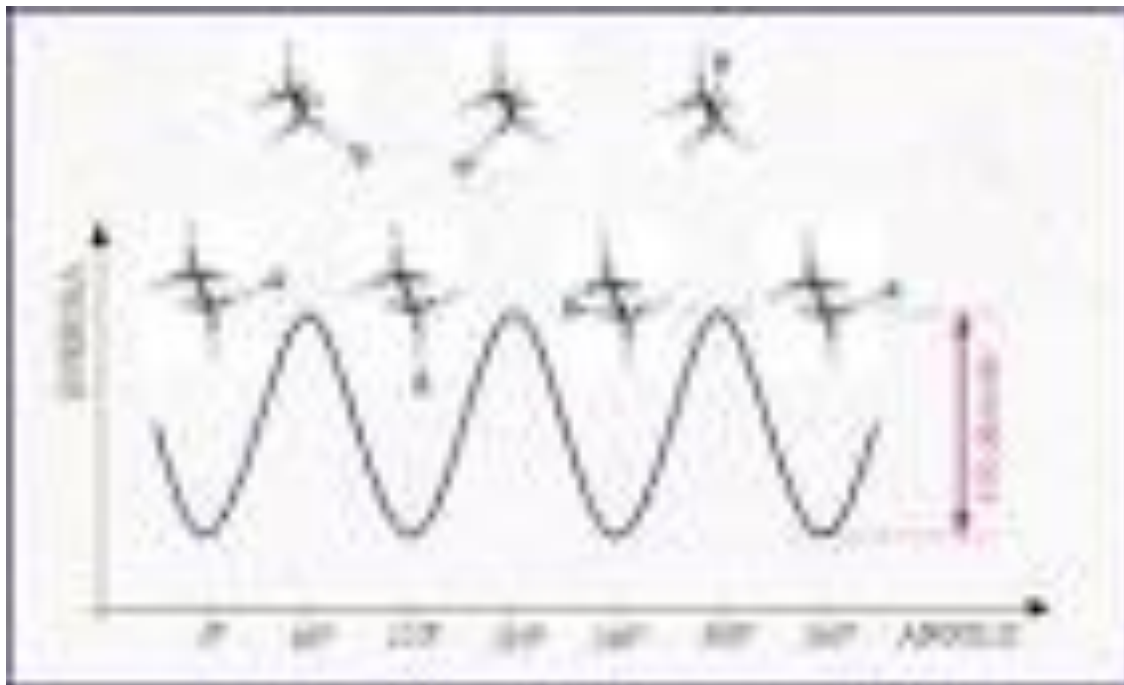


trans-diamminodicloro-platino(II)
privo di attività antitumorale

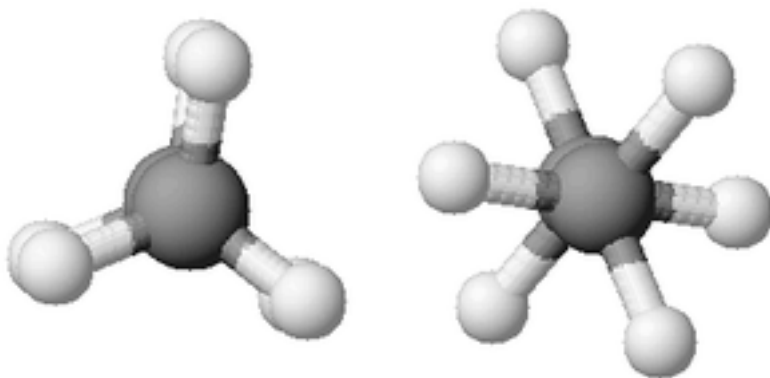
Dei due isomeri geometrici, solo il *cis* (noto in campo medico come *cis*-platino) possiede un'elevata proprietà antitumorale.

Un particolare tipo di isomeria geometrica riguarda molecole capaci di far assumere ai propri atomi differenti configurazioni senza che intervenga la rottura di alcun legame chimico. Isomeri di questo tipo vengono detti conformazionali o **conformeri**; il processo di interconversione tra questo particolare tipo di isomeri geometrici è spesso caratterizzato da energie di attivazione molto basse. Quasi tutte le molecole (soprattutto quelle più grosse) hanno la possibilità di assumere configurazioni spaziali diverse; una delle più comuni cause del cambio di configurazione è la 'libera' rotazione attorno a legami σ (vedi §6.6). C'è tuttavia da evidenziare che di tutte le possibili configurazioni corrispondono a conformeri solo quelle cui compete un minimo di energia potenziale. Ad esempio la rotazione dei metili dell'etano attorno al legame C-C può passare attraverso un numero infinito di configurazioni diverse, essendo conformeri sono solo le tre configurazioni 'sfalsate' equivalenti con angolo

diedro HCCH di 60° . L'energia di attivazione del passaggio da un conformero all'altro è molto bassa sicchè a temperatura ambiente la molecola 'visita' tutti i conformeri attraverso un infinito numero di spostamenti spaziali che definiscono 'il respiro dinamico' della molecola (Fig 6.5.1).



*Fig.6.5.1 Profilo energetico del processo di interconversione tra conformeri dell'etano. I minimi corrispondono ai conformeri (configurazioni sfalsate); i massimi alle configurazioni eclissate. Quando la interconversione avviene mediante rotazione attorno ad un legame σ , i conformeri prendono anche il nome di **rotameri**.*



Una molecola di etano osservata lungo il legame C-C: conformazione eclissata (a sinistra) e conformazione sfalsata (a destra). Questi sono i due casi limite, esistono conformazioni intermedie a differente livello di energia (vedi sopra).

Un altro interessante esempio di isomeri conformazionali è fornito dal cicloesano e dagli analoghi carboidrati piranosidici, una famiglia molto importante di molecole cicliche a sei termini prive di insaturazioni (doppi legami). I conformeri più stabili sono quelli che assumono configurazioni a 'sedia', minore stabilità compete ai

conformeri a barca. L'energia di attivazione è relativamente bassa (50,6 kJ/mol) per cui a temperatura ambiente il processo di interconversione ('flipping') è rapido. Un terzo conformero del cicloesano è la cosiddetta configurazione 'intrecciata' (o 'sghemba') che può essere considerata un intermedio di passaggio tra le varie configurazioni (Fig 6.5.2).

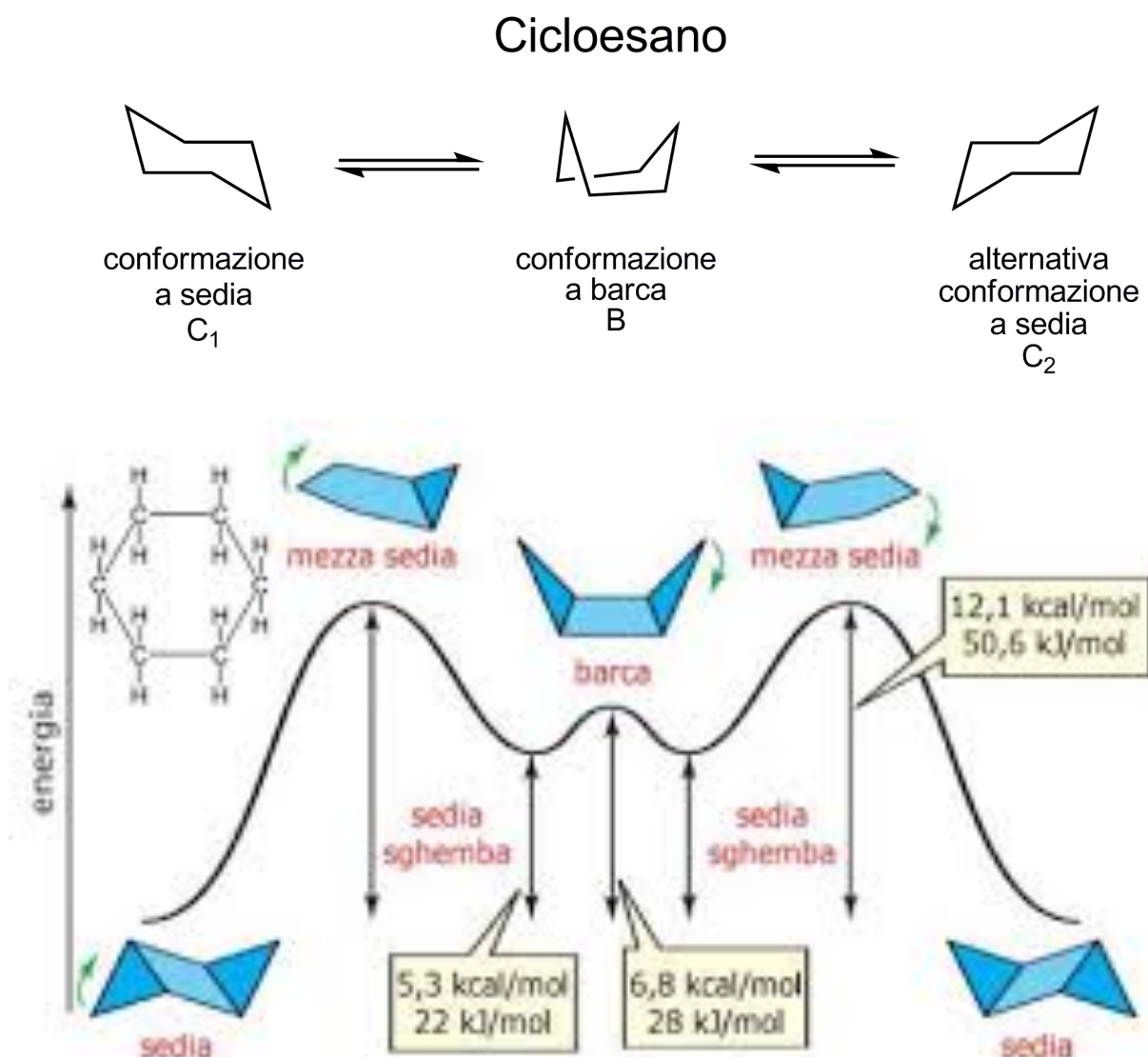


Fig 6.5.2 Profilo energetico del processo di isomerizzazione tra i conformeri a sedia ed a barca del cicloesano attraverso la configurazione intrecciata (sghemba). Anche se non evidenziato dal profilo la configurazione a barca (come quella a sedia ed intrecciata) corrisponde ad un minimo di energia potenziale.

Un tipo di stereoisomeria di particolare interesse, anche per i risvolti biochimici connessi, è quella ottica. Essa è originata dalla presenza nella struttura molecolare di elementi stereogenici, capaci cioè di dar luogo a coppie di molecole chirali (dal greco

$\chi\epsilon\iota\rho$ = mano); come le mani, questi oggetti sono l'uno dell'altro immagine speculare non sovrapponibile. Isomeri di questo tipo sono detti **enantiomeri** (Fig 6.5.3)

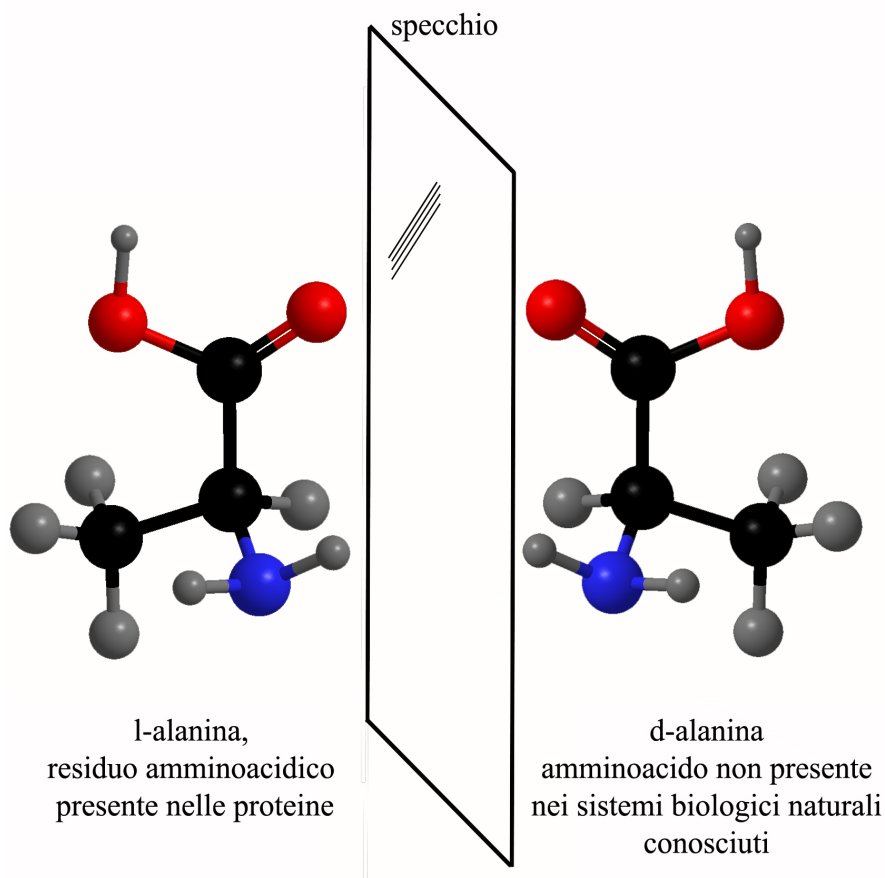


Fig 6.5.3 Enantiomeri dell'alanina.

Le proprietà ottiche degli enantiomeri sono dovute alla loro capacità di deviare da parti opposte il piano della luce polarizzata; questa è l'unica proprietà fisica che distingue i due enantiomeri. Se presenti in soluzione in quantità uguali gli effetti della rotazione dei due enantiomeri si annullano; il miscuglio al 50% dei due isomeri, si chiama *racemico*, non ruota il piano della luce polarizzata. Un classico centro stereogenico è l'atomo di C chirale, legato cioè a 4 differenti gruppi (impropriamente detto *asimmetrico*); l'elemento stereogenico tuttavia può anche essere un piano o un asse. Tali elementi stereogenici generano coppie di enantiomeri anche in assenza di atomi chirali. La chiralità può essere generata anche da avvolgimenti elicoidali, un'elica (o vite) destrorsa infatti è immagine speculare non sovrapponibile di quella sinistrorsa (Fig 6.5.4).

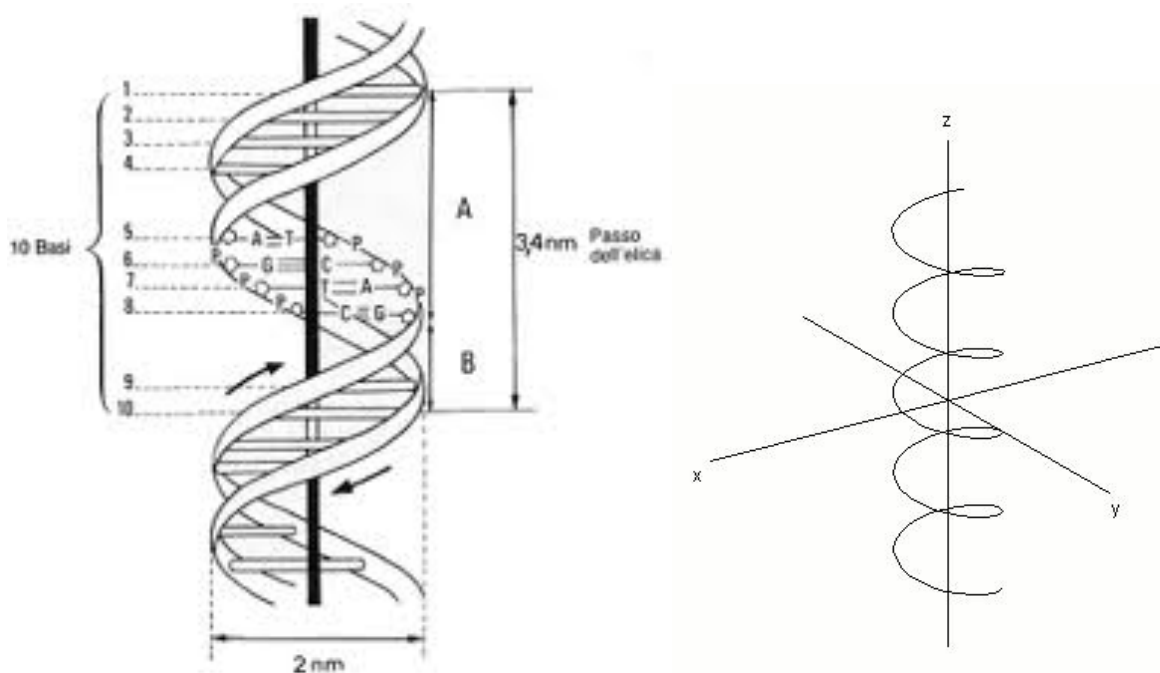


Fig 6.5.3 Chiralità di avvolgimenti elicoidali.

Questo tipo di chiralità è molto diffuso tra le molecole biologiche che in generale, per motivi che non sono ancora chiari, preferiscono avvolgimenti destrorsi. La preferenza per gli avvolgimenti destrorsi trova conferma anche nelle macrostrutture elicoidali esoscheletriche di molti invertebrati. Tra le lumache ad esempio solo una su 20.000 circa presenta avvolgimento elicoidale sinistrorso.

Gli enantiomeri sono oggetti fisicamente differenti che mostrano reattività chimica identica nei confronti dei substrati non chirali, ma diversa rispetto ad una seconda coppia di enantiomeri. Le proteine, essendo molecole chirali, hanno la capacità di 'riconoscere' molecole enantiomeriche, una sola delle quali viene prescelta per le reazioni metaboliche. Esiste una particolare branca della chimica, denominata **stereochimica**, dedicata allo studio delle caratteristiche spaziali di molecole e di come queste si riflettano sul comportamento chimico delle sostanze.

Lettura. La forma delle molecole

La forma può avere una straordinaria influenza sulle proprietà chimiche e fisiche delle molecole, particolarmente evidenti in campo biologico dove il ‘riconoscimento’ molecolare è la regola (§7.2 e §6.3). Un fattore fondamentale del riconoscimento è la forma che le molecole assumono. In realtà le molecole, più che entità rigide, debbono essere viste come entità dinamiche ‘flussionali’, capaci di ‘respirare’ assumere cioè configurazioni diverse che conservano solo per un tempo molto breve. Si dice che le molecole ‘visitino’ periodicamente tutte le possibili conformazioni spendendo in ciascuna di esse un tempo che è proporzionale alla relativa stabilità. La medesima struttura quindi è in genere caratterizzata da una molteplicità di differenti conformazioni (§6.3); la molecola passa dall’una all’altra mantenendo la propria struttura (senza cioè rompere alcun legame). Le grosse molecole delle proteine ad esempio, all’interno della medesima struttura, presentano una miriade di conformazioni differenti delle quali solo un n° ristretto è adatto alla esecuzione degli specifici compiti biochimici cui sono demandate.

Numerosi casi di riconoscimento molecolare sono comuni eventi dalla nostra quotidianità. La saccarina, ad esempio, è una molecola che, pur essendo notevolmente differente da quella dello zucchero, ne mima la forma e la polarità traendo i nostri recettori in inganno. La proteina recettrice (host) ‘scambia’ per zucchero la saccarina e, a seguito dell’interazione con l’ospite (guest), subisce una variazione conformazionale che attiva l’impulso elettrico del sapore dolce con una efficienza 200 volte maggiore dello zucchero. Otteniamo così un effetto dolcificante senza introdurre calorie. I recettori di sapori ed odori operano il riconoscimento sulla base di forma e polarità, esistono pertanto innumerevoli esempi di molecole differenti che stimolano sapori o odori identici a causa della loro forma. Viceversa molecole molto simili possono dar luogo ad effetti biologici del tutto differenti a causa di differenti arrangiamenti spaziali. Tra gli esempi più noti quello del limonene degli agrumi, il cui enantiomero (S) ha odore di limone, mentre la forma (L) ha odore di arancia. Tragico il caso della talidomide antiemetico usato in gravidanza che ha causato negli anni 50-60 la nascita di migliaia di bambini focomelici. La molecola attiva del farmaco è chirale esistono cioè due forme di aggregazione atomica fisicamente differenti perché una è l’immagine speculare, non sovrapponibile, dell’altra (enantiomeri, §6.3). Mentre uno dei due enantiomeri (la forma S) è assolutamente innocuo, l’altro (la forma L) è teratogeno (causa malformazioni nel feto). L’antiemetico somministrato negli anni 50 era il miscuglio racemico, conteneva cioè uguali quantità dei due enantiomeri. In realtà neanche la somministrazione della forma S pura terrebbe del tutto al riparo dagli effetti teratogeni: è stato infatti dimostrato che nel sangue ognuno dei due enantiomeri produce lentamente l’altro.

Il caso della talidomide e del limonene non sono per nulla sorprendenti sotto il profilo biochimico. Tutte le nostre proteine sono molecole chirali, in quanto tali capaci di riconoscere e discriminare differenti enantiomeri.

6.6 TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (VBT)

La teoria del doppietto di legame di Lewis risale ad un periodo in cui ancora non era nota la **meccanica ondulatoria**. London, Slater, e Pauling applicarono al modello originario il concetto di orbitale per approdare alla **teoria del legame di valenza** (Valence Bond Theory, **VBT**) che può essere considerata lo sviluppo quantomeccanico della idea di Lewis. Immaginiamo di monitorare un sistema costituito da due atomi di H molto lontani: al primo, etichettato come Ha, sarà associato un elettrone (1), al secondo Hb un elettrone contrassegnato come (2). Ogni elettrone resterà associato al proprio nucleo e la probabilità di scambio sarà praticamente nulla sinchè la distanza tra gli atomi è notevolmente maggiore della somma dei raggi atomici. L'energia potenziale dei due atomi a distanza infinita viene scelta come livello 0 del sistema (vedi Fig 6.6.6). Il progressivo avvicinamento degli atomi sino a distanza prossima a quella di legame ($0,74 \text{ \AA}$), determina sovrapposizione via via crescente dei rispettivi orbitali $1s$, che pian piano si fonderanno per formare un unico orbitale, detto di legame, la cui caratteristica fondamentale è quella di addensare carica elettrica negativa nella area internucleare e di essere, differentemente dagli atomici originari, **bicentrico**. Esso può essere graficamente rappresentato mediante una superficie limite (o nuvola elettronica) simmetricamente distribuita, nel caso di legami omonucleari, attorno ai due nuclei. Nella Fig 6.6.1 è appunto schematizzata la formazione di un orbitale di legame dalla fusione di due orbitali $1s$ degli atomi di idrogeno etichettati Ha e Hb.

L'orbitale di legame originato prende il nome di orbitale σ_s . Con il simbolo greco σ si usa identificare orbitali di legame che possiedono una **simmetria cilindrica di rotazione** (detta anche **simmetria assiale**) originata sempre da sovrapposizioni che avvengono lungo l'asse internucleare; s al pedice specifica l'originaria denominazione degli orbitali atomici. Il nuovo orbitale sostanzialmente ripete, per un'estesa area, la forma dei due orbitali atomici originari.

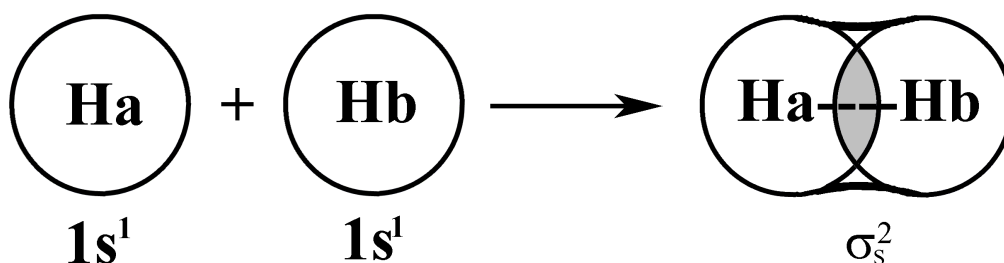
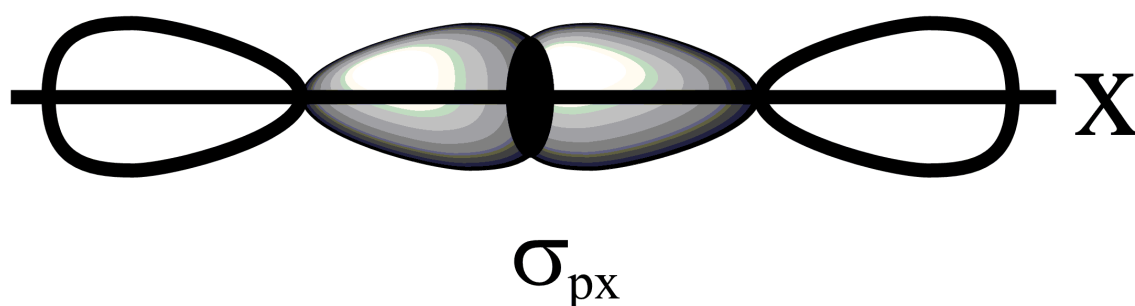


Fig 6.6.1 Incontro e fusione di orbitali $1s$ omologhi di due atomi di idrogeno.

L'area grigia dell'orbitale σ_s rappresenta la **zona di sovrapposizione**; essa assume un fondamentale ruolo teorico e pratico nell'interpretazione delle caratteristiche del

legame. In questa area la probabilità di densità elettronica raggiunge il suo massimo valore e questo determina una massimizzazione delle interazioni attrattive elettrone-nucleo e minimizzazione delle repulsive nucleo-nucleo. In altri termini l'incremento di carica elettronica nell'area tra i nuclei agisce come 'collante atomico'. Durante il processo di avvicinamento l'energia potenziale (elettronica) scende progressivamente a causa dell'addensamento della carica elettronica tra i due nuclei, ed alla sopravvenuta crescente possibilità di scambio elettronico. Infatti l'orbitale di legame bicentrico, comporta che gli elettroni (1) e (2) vengano continuamente scambiati tra Ha ed Hb cui entrambi appartengono (lo scambio di particelle è alla base di ogni interazione: l'e⁻ può essere considerato il mediatore della interazione di legame chimico §1.7). Il calcolo teorico valuta la energia di legame tra i due atomi sulla base di due integrali denominati rispettivamente di **sovrapposizione e di scambio**. Il primo risulta proporzionale alla estensione dell'**area di sovrapposizione** dei due orbitali atomici deputati alla formazione dell'orbitale di legame, il secondo alla efficienza dello **scambio di elettroni**. Lo schema che abbiamo esposto può essere esteso alla sovrapposizione di tutti gli orbitali *s*; la loro simmetria sferica darà invariabilmente luogo ad orbitali di tipo σ con caratteristiche del tutto analoghe a quelle esposte per gli orbitali *1s* dei due atomi di H. L'avvicinamento di nuclei che utilizzano per la formazione di legame orbitali del II livello comporta la sovrapposizione, oltre che di orbitali *s*, anche di orbitali *p*. La stessa simmetria σ di legame, caratterizzata come abbiamo visto da sovrapposizione lungo l'asse internucleare e simmetria cilindrica di rotazione, si realizza per sovrapposizione di orbitali *p* diretti lungo l'asse di legame (convenzionalmente l'asse *x* è scelto come asse di legame e di conseguenza gli orbitali *p_x* soddisfano questa condizione):



*Fig 6.6.2 Orbitali σ originati da orbitali atomici *p_x*.*

Gli orbitali atomici *p*, tuttavia, possono anche dare luogo a legami di differente simmetria; due orbitali *p* paralleli (perpendicolari all'asse di legame *x*), danno luogo a legami denominati π caratterizzati da sovrapposizioni che avvengono non lungo l'asse di legame, ma sopra e sotto tale asse:

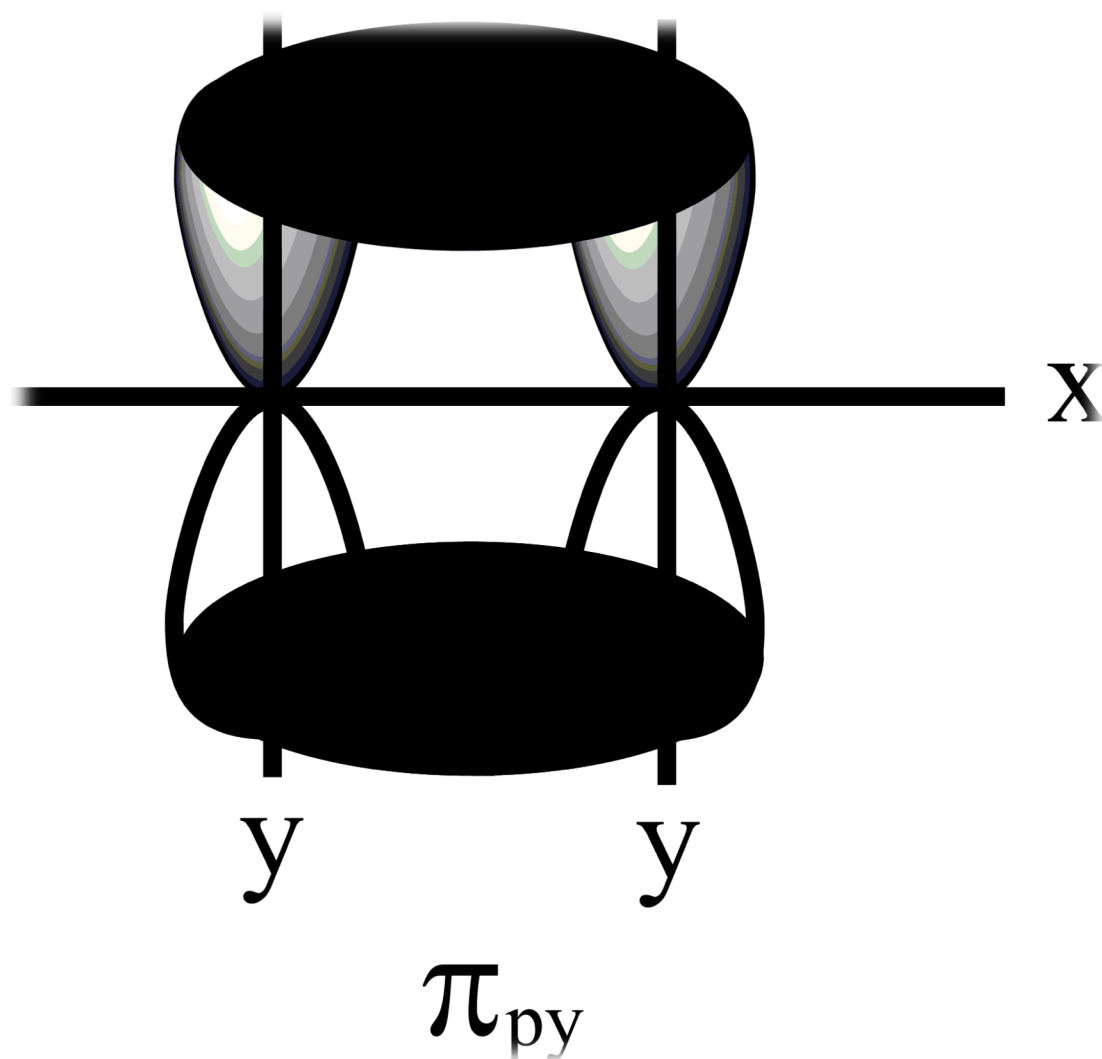
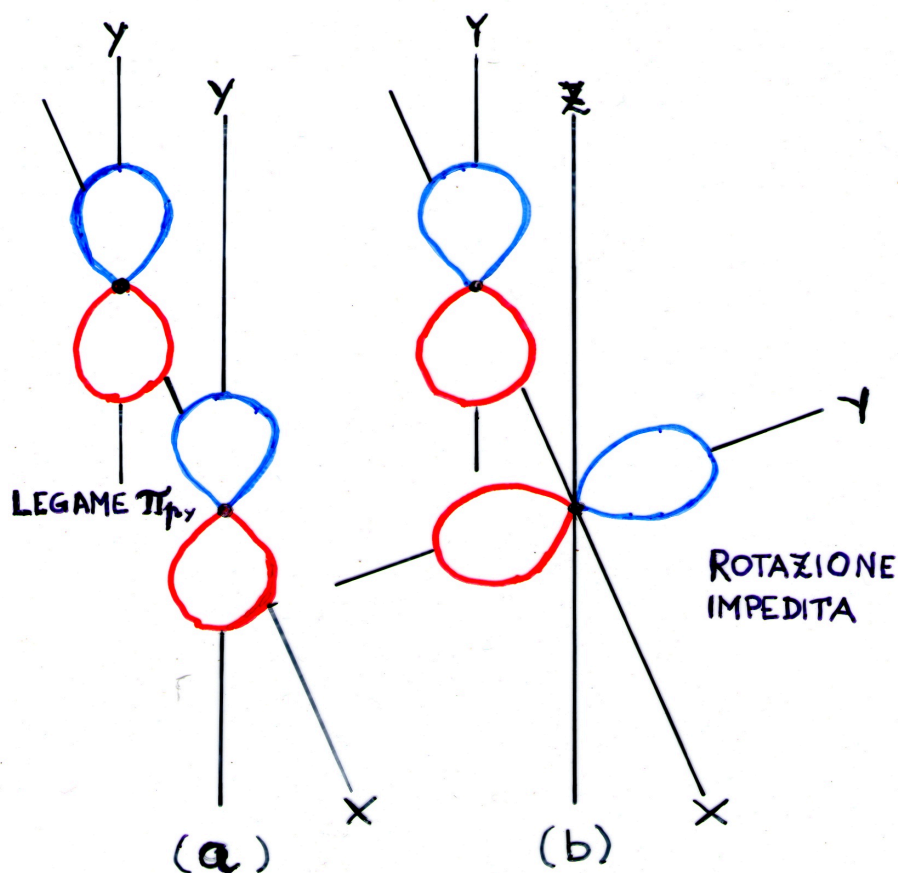


Fig 6.6.3 Orbitali π originati dagli orbitali atomici p perpendicolari all'asse internucleare.

Gli orbitali p_z , in modo analogo ai p_y , possono sovrapporsi formando un legame π_{pz} con caratteristiche del tutto simili al π_{py} . I doppi legami sono sempre costituiti da un legame σ ed uno π ; i legami tripli da un σ e due π . Le differenti proprietà di simmetria comportano la libera rotazione degli atomi attorno ai legami σ (la rotazione non comporta rottura di legame) e la impedita rotazione attorno ai legami π (la rotazione di 90° di uno due atomi rispetto all'altro annulla la sovrapposizione di orbitali p originariamente paralleli con conseguente rottura del legame π , Fig 6.6.4). Si riscontra sperimentalmente che l'energia di attivazione del processo di rotazione attorno ad un doppio legame è di circa 264 kJmol^{-1} , energia tipica di un legame π .



a) LA SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI p_y CREA IL LEGAME $\pi_{py} \sim 264 \text{ kJ mol}^{-1}$

b) LA ROTAZIONE DI 90° DI UN NUCLEO ANNULLA LA SOVRAPPOSIZIONE CON CONSEGUENTE ROTTURA DEL LEGAME π_{py}

Fig. 6.6.4

Lettura: rotazione attorno al doppio legame

La difficoltà di realizzare la rotazione attorno al doppio legame è responsabile dell'esistenza di numerosi isomeri geometrici cis-trans (§6.6). Un'importante coppia di isomeri è quella dell'11-retinale, molecola alla base del processo della visione. L'11-cis-retinale è la parte prostetica (frammento non proteico della proteina) di una proteina di membrana, la Rodopsina, la cui parte proteica è l'opsina (si trova nei

coni e bastoncelli della retina umana). L'evento fotochimico primario della visione umana è la conversione dell'isomero *cis* nel cosiddetto tutto-*trans* utilizzando l'energia di un fotone. La isomerizzazione comporta la rotazione attorno al doppio legame in posizione 11-12 del retinale:

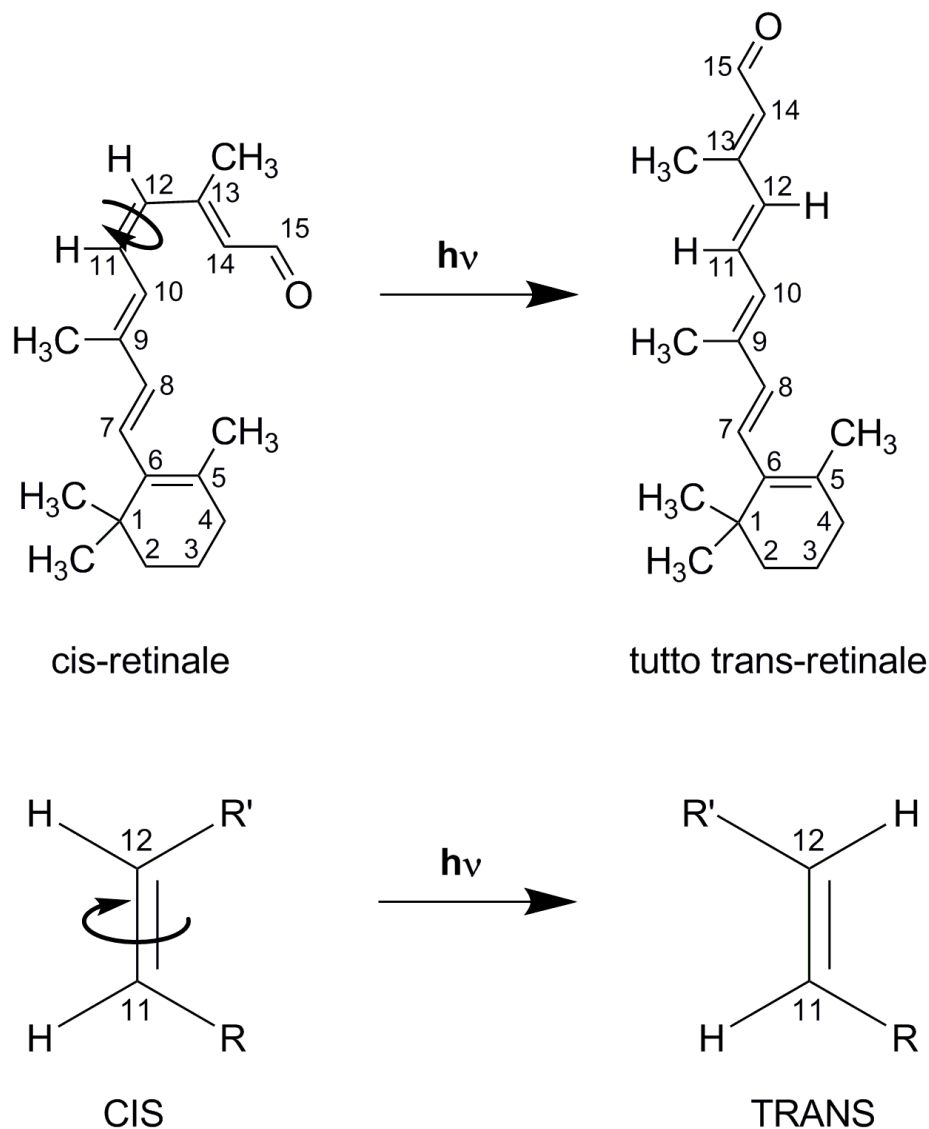


Fig 6.6.4 Reazione fotochimica di isomerizzazione *cis-trans*

La reazione fotochimica innesca la successiva idrolisi del legame imminico ($C=N$) ed il rilascio della 'opsina attiva' che è l'aldeide della vitamina A. La opsina attiva, formando una nuova immina (base di Schiff) per condensazione con un gruppo amminico ($-NH_2$) della Rodopsina II, dà quindi inizio al fenomeno della iperpolarizzazione della membrana plasmatica che si propaga sino al corpo sinaptico dove, inibendo il rilascio di un neuro trasmettitore, trasduce il segnale luminoso originario in impulso elettrico che il nostro cervello decodifica in immagine.

CURVE DI MORSE

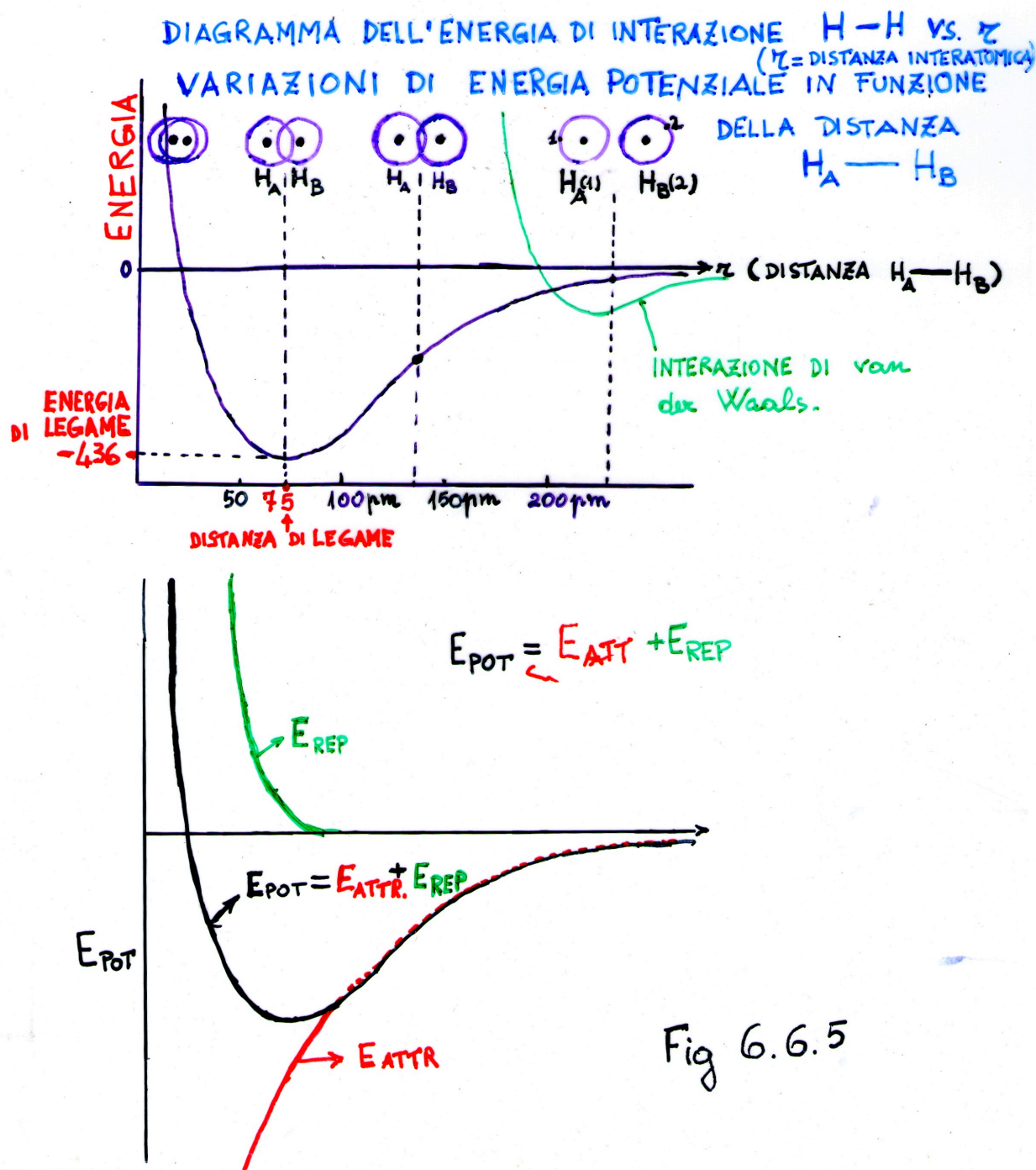


Fig 6.6.5 Diagramma dell'energia potenziale di interazione tra due atomi H_A ed H_B , in funzione della mutua distanza. A distanza molto maggiore di quella di legame gli e^- etichettati (1) e (2) sono associati rispettivamente ad H_A ed H_B ; a distanza di legame gli e^- appartengono ad entrambi gli atomi. La curva in nero (E_{POT}), somma della interazione attrattiva (E_{ATTR} , in rosso) e della interazione repulsiva (E_{REP} , in verde), è una curva di Morse. Curve qualitativamente analoghe descrivono interazioni intermolecolari di van der Waals (in alto in verde).

Le **curve di Morse** (Fig 6.6.5) sono diagrammi che riportano la variazione dell'energia potenziale di un sistema biatomico in funzione della distanza internucleare (r). Ai due atomi a distanza infinita si attribuisce convenzionalmente energia potenziale $E_{POT} = 0$. La curva può essere vista come somma di due differenti contributi: il primo attrattivo (pendenza negativa) dovuto ad energia di sovrapposizione e scambio crescenti con l'accorciarsi della distanza (E_{ATTR}). Il secondo repulsivo (pendenza positiva) dovuto all'interazione repulsiva elettrone-elettrone e nucleo-nucleo (E_{REP}). Quest'ultimo termine è quasi assente a valori di distanza internucleare elevati, cosicchè la curva di Morse E_{POT} (somma delle due) segue praticamente l'andamento di E_{ATTR} per valori di r relativamente elevati. A distanze prossime a quelle di legame, la repulsione diventa violenta in seguito al contatto tra i mantelli elettronici ed, in minor misura, alla interazione fra i nuclei: essa prima pareggia quindi sopravanza la forza attrattiva. La curva di Morse cambia bruscamente pendenza, raggiunto un minimo, si impenna verso l'alto per il progressivo prevalere delle forze repulsive. Il valore della distanza corrispondente al minimo (pendenza 0) rappresenta la **distanza di legame**, il valore di energia del minimo rappresenta l'**energia di legame** cambiata di segno (per convenzione l'energia di legame è positiva §6.10). Per la molecola più semplice H-H, calcolo teorico ed esperimenti concordemente indicano che la distanza corrispondente al minimo è 0,74 Å, cui compete un'energia di legame pari - 436 kJ (riferita ad 1mole di H₂, Fig 6.6.5). La distanza di legame è sempre un pò più corta della somma dei raggi dei due atomi (54x2 = 1,08 Å). Curve di Morse simili descrivono, oltre che atomi connessi da legame covalente, anche interazioni tra ioni di carica opposta (legame ionico §6.12) o molecole legate da forze di van der Waals (legame intermolecolare). A seconda dell'interazione descritta le curve di Morse mostrano importanti differenze quantitative: la forza di legami ionici e covalenti è molto maggiore della interazione intermolecolare, di conseguenza quest'ultima è descritta da curve con minimi meno pronunciati (pendenze minori) in corrispondenza di distanze maggiori. La pendenza della curva di Morse è sempre strettamente dipendente dalla forza del legame che essa rappresenta.

Le curve di Morse ricordano da vicino quelle di un oscillatore armonico; da un punto di vista fisico questo significa che due atomi legati si comportano in modo simile a quello di due masse collegate da una molla (Fig 6.6.6). Il 'pozzo energetico' di un oscillatore armonico ideale presenta, tuttavia, pareti specularmente simmetriche, mentre le curve di Morse risultano 'anarmoniche' con il versante di destra meno ripido e più slargato di quello di sinistra. All'interno della curva i tratti orizzontali paralleli rappresentano i livelli vibrazionali (quantizzati) dell'oscillatore. Il più basso, $v = 0$, corrisponde al livello fondamentale. E' interessante osservare come tale livello sia rappresentato da un piccolo segmento orizzontale posto leggermente al di sopra del minimo, indicativo di una distanza di legame oscillante tra i valori minimi e massimi delimitati dal segmento. Il risultato è in assoluto accordo con il principio di indeterminazione che vieta la possibilità di stabilire con assoluta certezza la posizione di un atomo anche in un cristallo perfetto a 0 K, per via della cosiddetta 'oscillazione al punto zero'. I successivi segmenti orizzontali corrispondono a livelli vibrazionali

eccitati caratterizzati da oscillazioni sempre più ampie. La distanza tra due successivi livelli è, per un oscillatore armonico, identica; per un oscillatore anarmonico quale le molecole biatomiche o, più in generale, una coppia di atomi legati, l'intervallo di energia tra livelli contigui va accorciandosi sino a confluire, per i livelli più alti, in una sorta di 'continuum', ovvero di livelli distanziati da un quantità di energia minima. La spettroscopia IR utilizza, per eccitare i moti vibrazionali delle molecole dal primo al secondo livello, fotoni infrarossi ($\lambda = 2500 - 25000 \text{ nm}$; $\nu = 250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Accanto a queste frequenze che caratterizzano il cosiddetto IR medio (largamente più utilizzato), tecniche spettroscopiche più recenti utilizzano radiazioni IR 'vicine' (NIR $13.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$), o lontane (FIR $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Regole, che gli spettroscopisti chiamano di selezione, vietano salti multipli ($\Delta\nu$ deve essere 1). Il divieto tuttavia può, mediante particolari meccanismi, essere in parte eluso, e le relative frequenze di assorbimento, appaiono a volte nello spettro IR come bande di intensità molto bassa (formalmente vietate), dette di 'overtone' a frequenza circa doppia rispetto a quella fondamentale (molto più intensa). La spettroscopia IR viene comunemente intesa come 'vibro-rotazionale' perché ad ogni livello vibrazionale della curva di Morse sono associati numerosi livelli rotazionali che hanno come effetto quello di 'allargare' il livello energetico degli stati vibrazionali separandoli entro una ristretta banda di livelli contigui. Questo determina che gli assorbimenti corrispondano a numerose frequenze tra loro leggermente diverse (i segnali si presentano come "bande" e non come righe).

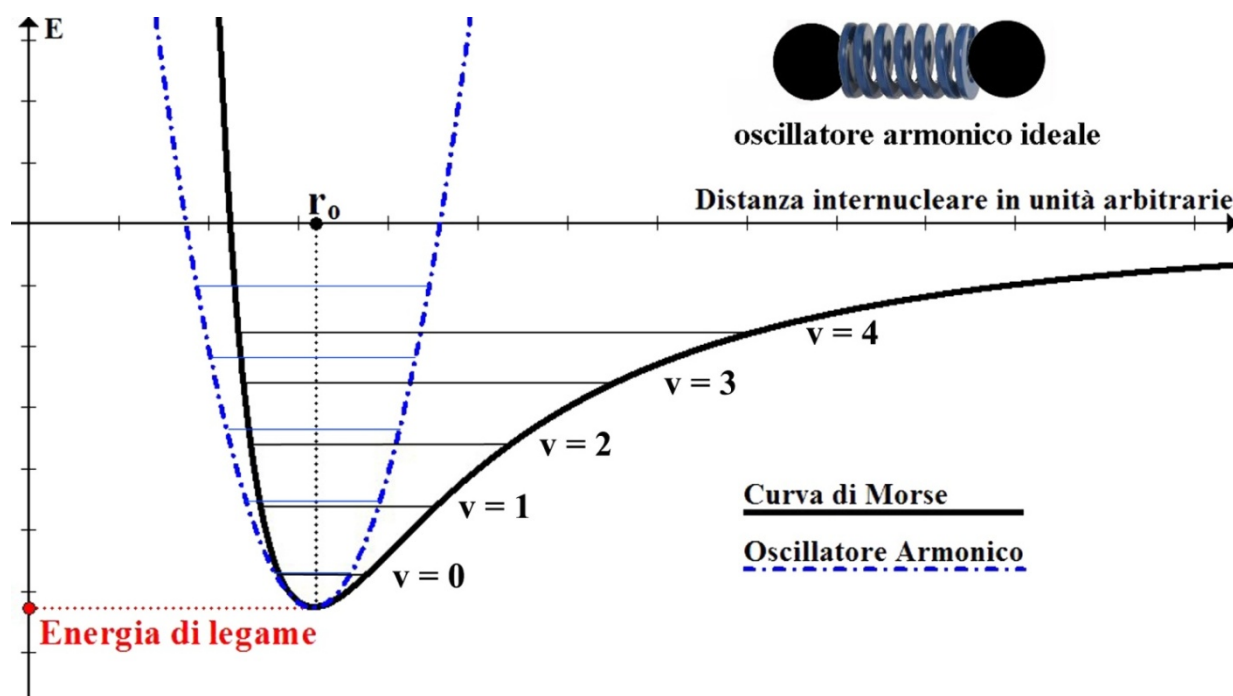
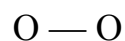
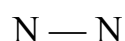
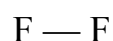
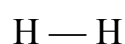


Fig 6.6.6 Curva di Morse: l'energia potenziale è riportata rispetto alla distanza internucleare, il punto di minimo rappresenta la distanza di equilibrio tra i due nuclei legati.

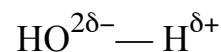
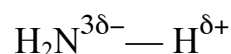
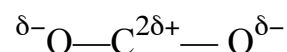
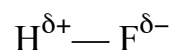
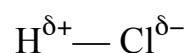
6.7 POLARITÀ DI LEGAME

Gli atomi si ripartiscono gli elettroni di legame in ragione della rispettiva elettronegatività. La carica si distribuisce in modo perfettamente simmetrico solo se gli atomi legati sono dello stesso tipo (legame **covalente omeopolare o apolare**). Se gli atomi legati sono di elettronegatività differente, la carica elettronica del doppietto di legame si ripartisce in modo asimmetrico accentrandosi sull'atomo più elettronegativo. Si localizzerà pertanto su di esso una parziale carica negativa, contrapposta ad una carica parziale di segno opposto sull'atomo più elettropositivo. Il legame è in tal caso denominato **covalente polare** (o **eteropolare**). In questi casi, l'energia di legame, in accordo con il modello di Pauling (§5.8), è la somma di due differenti contributi: il primo dovuto alla compartecipazione del doppietto (componente covalente E_{COV}); il secondo dovuto alla attrazione elettrostatica tra cariche di segno opposto (componente ionica E_{ION}): $E_{LEG} = E_{COV} + \lambda E_{ION}$ ove λ è un coefficiente che “pesa” la percentuale ionica del legame assumendo valori compresi tra 0 e 1.

COVALENTE PURO



COVALENTE POLARE



Il legame **covalente polare** è all'origine della polarità delle molecole. Un gran numero di molecole per effetto dei legami polari, dà luogo a **dipoli**: oggetti neutri nei quali esistono due cariche elettriche opposte tra loro distanziate (Fig 6.7.1):

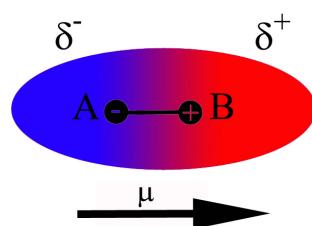


Fig 6.7.1 Modello di una molecola biatomica eteropolare che sviluppa un dipolo elettrico $\vec{\mu}$.

I dipoli presentano un momento dipolare ($\vec{\mu}$) dato dal prodotto del valore assoluto di una delle cariche per la distanza tra esse (\vec{r}):

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} ; \quad (6.9.1)$$

molecole come HCl, HF, o anche H₂O, costituiscono dei dipoli. Per valutare il momento dipolare ($\vec{\mu}$) di oggetti molecolari composti da nuclei (+) ed elettroni (-), é necessario calcolare il cosiddetto baricentro elettrico delle cariche. Tale baricentro (in realtà sono due, uno per le cariche positive ed uno per le negative) corrisponde al punto nel quale é possibile concentrare tutte le cariche elettriche dello stesso segno per realizzare un campo elettrico che in punti di osservazione lontani manifesti effetti analoghi a quelli delle cariche nelle loro reale distribuzione fisica spaziale. In ogni molecola é possibile individuare un baricentro delle cariche positive (dalla distribuzione delle cariche nucleari) ed un baricentro delle cariche negative (dalla distribuzione delle densità elettroniche). Se la posizione spaziale dei due baricentri coincide, la molecola si dice apolare, se i due baricentri non coincidono la molecola risulta polare con un momento dipolare dato dal prodotto della carica totale (positiva o negativa) per la distanza tra i due baricentri. La polarità di una molecola é sempre legata alla presenza di legami polari. E' anche vero tuttavia che alcune molecole risultano apolari pur presentando legami polari. Infatti il momento dipolare é una proprietà vettoriale e può essere visto come la somma di singoli vettori componenti. Vi sono molecole nelle quali componenti polari di singoli legami si annullano mutuamente per via della disposizione geometrica. Classici esempi di molecole apolari nonostante la presenza di legami polari sono il tetracloruro di carbonio ed il biossido di carbonio (vedere in seguito Fig 7.2.2).

6.8 IBRIDIZZAZIONE

La **ibridizzazione** o **ibridazione** è un modello teorico proposto da Pauling a completamento della teoria del legame di valenza, per interpretare le caratteristiche degli orbitali del guscio di valenza degli atomi all'interno di varie strutture molecolari. Il guscio di valenza di un atomo comprende orbitali di sottolivelli differenti: *s*, *p* e qualche volta anche *d*. Se l'atomo utilizzasse questi sottolivelli così come sono, dovrebbe dar luogo a legami di tipo differente in base al sottolivello impiegato (*s*, *p* o *d*). Questo non si verifica perché gli atomi polivalenti formano gruppi di legami σ equivalenti che sembrano derivare non già da orbitali 'puri', ma da **ibridi** nei quali carattere *s*, *p* ed a volte *d* si sono mescolati in percentuali variabili. Le caratteristiche geometriche ed elettroniche degli orbitali di valenza di un gran numero di molecole reali sono in ottimo accordo con questo modello. Tra tutte le possibili ibridazioni, l'atomo sceglie di volta in volta la combinazione che gli consente di realizzare i legami più numerosi e forti per la specifica molecola. Il

criterio dominante per la valutazione della forza dei legami è quello della sovrapposizione (§6.6). Un ottimo esempio di verifica applicativa della teoria è fornito dalla molecola di metano CH_4 . La configurazione elettronica dell'atomo centrale C ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$) indica che l'atomo possiede nel guscio di valenza un doppietto e due e^- spaiati in orbitali p tra loro ortogonali. La reazione con idrogeno dovrebbe pertanto dar luogo ad una molecola triatomica $|\text{CH}_2$ (carbene) con due legami perpendicolari originati dalla sovrapposizione dei 2 orbitali p monoelettronici (ortogonali) con gli orbitali $1s$ di due atomi di H. La realtà sperimentale mostra che il composto più stabile di C ed H è il metano CH_4 , nel quale l'atomo di carbonio centrale forma 4 legami equivalenti diretti verso i vertici di un **tetraedro regolare** con angoli di legame pari a $109,5^\circ$. Queste caratteristiche possono essere ben interpretate dalla teoria della ibridazione secondo la quale il C utilizza per legare gli atomi di idrogeno 4 orbitali equivalenti derivanti dalla combinazione di tutti i suoi orbitali del guscio di valenza, ovvero un s e tre p (Fig 6.8.1, alto). Gli orbitali atomici originari confluiscono in nuovi orbitali ibridi (sp^3) nei quali carattere s e p risultano presenti in ragione rispettivamente del 25 e del 75%. I risultanti orbitali ibridi sono identici e pertanto **degeneri** (stessa energia). E' didatticamente utile interpretare la formazione degli ibridi mediante un processo a due stadi che prevede la iniziale promozione di un e^- dal sottolivello $2s$ al $2p$, ed il successivo mescolamento dei 4 orbitali monoelettronici risultanti (Fig 6.8.1, basso). Nel primo stadio la promozione conduce ad una configurazione con 4 e^- spaiati (C tetravalente). La promozione 'costa' ovviamente un'energia pari alla differenza energetica (Δ) tra i sottolivelli $2s$ e $2p$. Il secondo stadio corrisponde al mescolamento (ibridazione) dell'orbitale $2s$ con i tre $2p$ per formare gli ibridi sp^3 . Sotto il profilo energetico questo stadio non comporta perdita né acquisto di energia; infatti la perdita dei $2p$ ($-1/4 \Delta \times 3$) è esattamente compensata dall'acquisto di energia del $2s$ ($+3/4 \Delta$). In termini matematici le ibridazioni sono il risultato di una specifica operazione di **combinazione lineare** degli orbitali atomici di uno **stesso atomo** realizzata mediante somma e differenza algebrica delle primitive funzioni d'onda orbitaliche (§6.11). Una fondamentale caratteristica delle combinazioni lineari è che il numero degli orbitali ibridi generati deve essere uguale a quello degli orbitali atomici di partenza. La geometria che assumono i nuovi orbitali tende a ridurre le forze repulsive tra gli elettroni del guscio di valenza ed a massimizzare le interazioni con gli atomi legati. Il n° sterico dell'atomo di carbonio nel metano è quattro; questo comporta che i 4 atomi di idrogeno occupino i vertici di un tetraedro che ha al centro l'atomo di carbonio. Gli orbitali ibridi sp^3 , per realizzare la massima sovrapposizione con gli orbitali $1s$ degli atomi di idrogeno, dovranno puntare verso vertici del medesimo tetraedro (Fig 6.8.1 in alto).

La geometria tetraedrica del metano è comune a tutti gli atomi di carbonio degli idrocarburi saturi (**alcani**), composti binari di carbonio ed idrogeno che non presentano insaturazioni (senza doppi o tripli legami tra atomi di carbonio) contraddistinti dalla formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

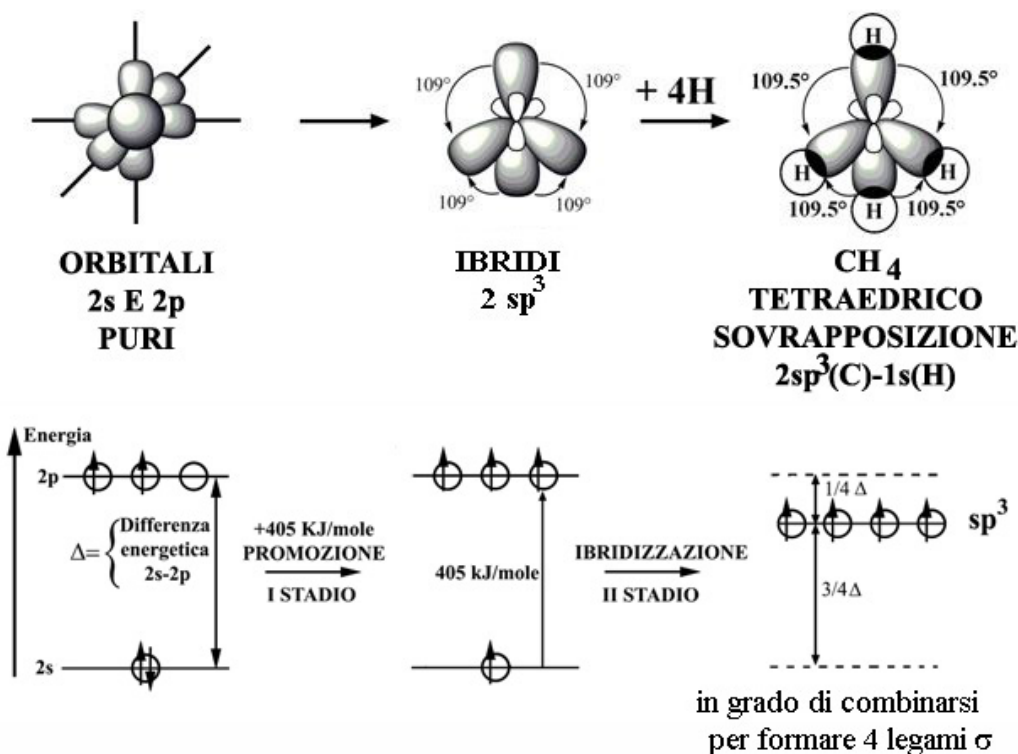


Fig 6.8.1 Combinazione lineare ibrida sp^3 del carbonio adatta alla geometria tetraedrica del CH_4 .

Come evidenziato in Fig. 6.8.2 (oltre che in alto di Fig 6.8.1), ogni orbitale ibrido è caratterizzato da due lobi (opposti) di **dimensioni notevolmente differenti**; il lobo maggiore viene orientato verso l'atomo che da legare, il minore dal lato opposto. Questa asimmetria riduce al minimo l'area orbitalica non utile per la formazione del legame in favore di quella attiva, garantendo all'orbitale ibrido maggiore capacità di sovrapposizione (legami più forti).

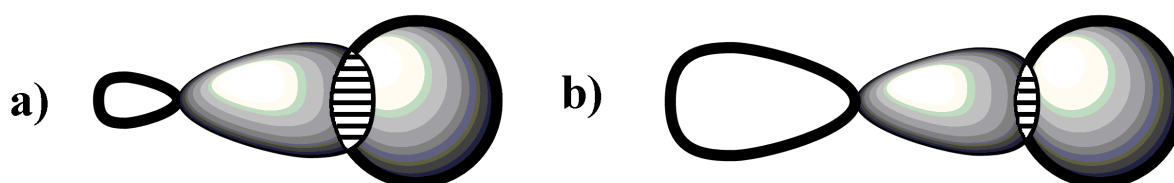


Fig 6.8.2 Rappresentazione grafica della maggiore sovrapposizione generata dagli orbitali ibridi sp^n ($n = 1, 2, 3$) nella formazione di orbitali σ rispetto ai p .

La grande **direzionalità** del legame covalente è determinata dal fatto che ogni variazione di posizione degli atomi legati rispetto a quella prescritta dal numero sterico, comporta ridotta sovrapposizione (§6.9). Il guadagno (abbassamento) di energia elettronica, quantificabile in termini di aumento di forza e numero di legami e riduzione di forze repulsive, è il motivo per cui gli atomi, invece di utilizzare gli orbitali s , p , d , ecc. puri, ricorrono, per la formazione di legami, a loro combinazioni lineari (orbitali ibridi).

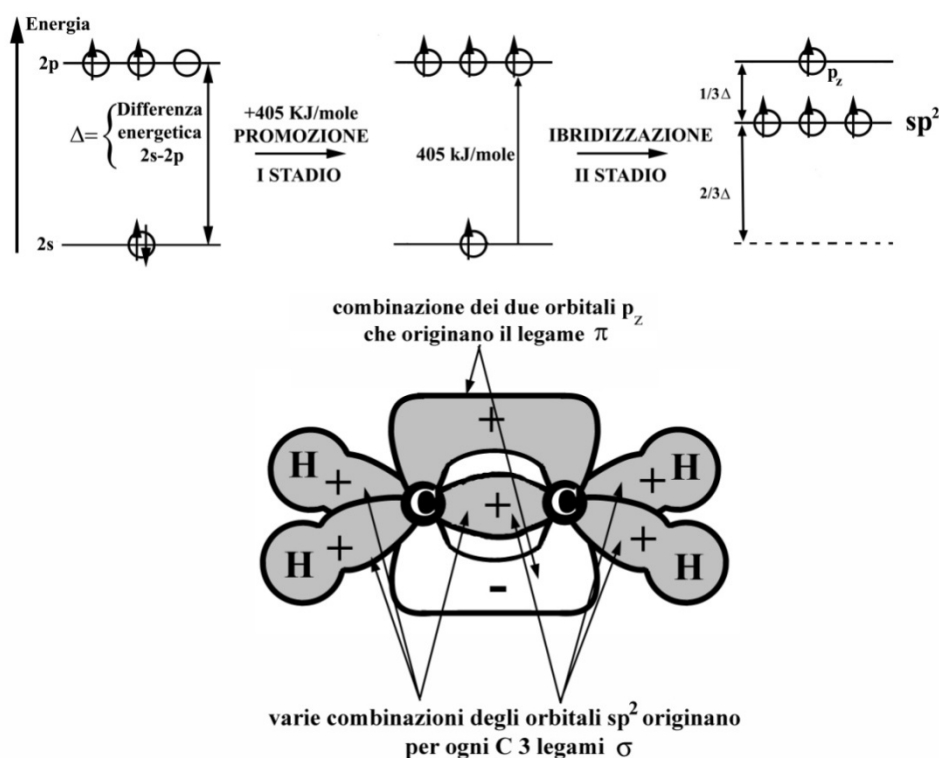


Fig 6.8.3 Combinazione lineare ibrida sp^2 del carbonio adatta alla geometria trigonale planare dell'etene ($H_2C=CH_2$). Gli orbitali non ibridati formano il legame π .

L'ibridizzazione sp^3 naturalmente non è la sola possibile. Nell'etene ($H_2C=CH_2$, capostipite degli **alcheni** idrocarburi insaturi con formula generale C_nH_{2n}) i due atomi di carbonio legati dal doppio legame hanno numero sterico 3, pertanto la geometria triangolare della ibridazione sp^2 sarà la più idonea a formare i legami più forti. Questa ibridizzazione coinvolge tre orbitali: $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, lasciando il $2p_z$ inalterato (la scelta degli assi è puramente convenzionale). I tre orbitali ibridi sp^2 risultanti si disporranno nel piano xy puntando verso i vertici di un triangolo equilatero (angoli di 120°), mentre l'orbitale $2p_z$ rimarrà inalterato lungo il proprio asse perpendicolare al piano di ibridizzazione. Se estendiamo queste considerazioni a entrambi gli atomi di carbonio (equivalenti) dell'etilene, vedremo che ognuno di essi potrà formare tre legami σ con gli orbitali ibridizzati, mentre i due orbitali $2p_z$ non coinvolti nella ibridizzazione, hanno una simmetria idonea alla formazione di un legame π (Fig 6.8.3). La rotazione dei nuclei non altera la sovrapposizione dei legami σ , ma riduce drasticamente quella dei legami π (§6.7).

Un terzo tipo di ibridizzazione coinvolge solo due dei 4 orbitali di valenza dell'atomo di carbonio. Essa è tipica di idrocarburi con formula generale C_nH_{n-2} , denominati **alchini** e caratterizzati dalla presenza di un legame triplo. Il capostipite di questa classe di idrocarburi è l'acetilene (etino o acetilene, $HC\equiv CH$) composto nel quale gli atomi di C hanno numero sterico pari a 2 e conseguente geometria molecolare lineare. L'ibridizzazione che in questo caso consente la formazione di legami più forti è quella che coinvolge gli orbitali $2s$ e $2p_x$ e il relativo schema energetico è rappresentato in Fig 6.8.4.

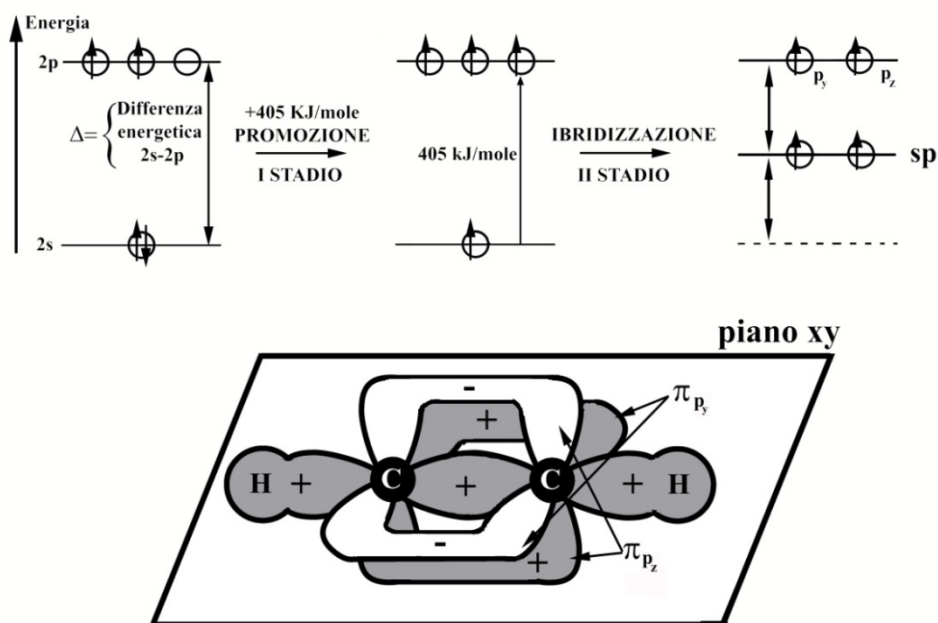


Fig 6.8.4 Combinazione lineare ibrida sp del carbonio adatta alla geometria lineare dell'etino ($\text{HC}\equiv\text{CH}$). Gli orbitali non ibridati formano 2 legami π .

Gli orbitali ibridi si sviluppano linearmente lungo l'asse x , restano inalterati gli orbitali p_y e p_z , che hanno simmetria idonea alla formazione di due orbitali di legame π , rispettivamente π_{py} e π_{pz} . Il triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$ è quindi attribuibile ad un legame σ e due π . Un argomento oggetto spesso di confusione, è quello del rapporto tra ibridazione e geometria. *E' infatti la geometria molecolare che determina il tipo di ibridizzazione e non viceversa.* Un atomo ha sempre la possibilità di mescolare i propri orbitali di valenza per dar luogo ad ibridi sp^3 , sp^2 e sp , ecc. Tra tutte le combinazioni adotta quella che gli garantisce, in conformità al proprio numero sterico, maggiore sovrapposizione, e quindi legami più forti (§6.2 e §6.6).

IN SINTESI:

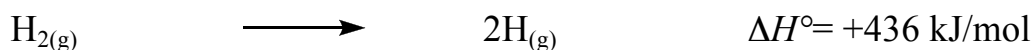
La VBT è l'evoluzione quantomeccanica della Teoria di Lewis (del doppietto).

Risonanza e Ibridizzazione (introdotte da Pauling) debbono essere considerate parti integranti della Valence Bond Theory (VBT).

L'ibridizzazione è una combinazione lineare di orbitali che permette ad un atomo di generare orbitali di valenza (ibridi) che puntano verso gli atomi da legare. Questo assicura la massima sovrapposizione (minima energia elettronica) degli orbitali di legame. Le forme di ibridizzazione più comuni sono la sp^3 (tetraedrica, con angoli di $109,5^\circ$), la sp^2 (triangolare, con angoli di 120°), la sp (lineare, con angoli di 180°).

6.9 PARAMETRI DI LEGAMI COVALENTI

I legami tra gli atomi conservano caratteristiche notevolmente costanti in un gran numero di differenti composti. In particolare la **lunghezza dei legami** risulta poco dipendente dall'intorno molecolare. E' pertanto possibile tabulare e generalizzare le distanze tra nuclei di atomi legati, estrapolandole dagli esperimenti di diffrazione a raggi X (la tecnica che si occupa della determinazione della struttura delle molecole) di un limitato n° di composti analizzati. Esiste una stretta relazione tra ordine (**ODL**) e lunghezza di legame, infatti la distanza tra due nuclei é tanto più bassa quanto più è alto il loro **ODL** (Tab 6.9.1). Un parametro molto utile e largamente impiegato per analisi termodinamiche di vario tipo é l'**energia di legame** intesa come energia necessaria per separare atomi connessi da un legame chimico. Questa energia corrisponde all'entalpia del processo di rottura del legame:



Naturalmente questa entalpia è sempre positiva e può assumere valori dell'ordine di 140-180 kJ/mol per i legami chimici più deboli (141 kJ/mol per Br₂, 151 per HI), ma può anche superare 1000 kJ/mol per i legami più forti (il più forte legame in assoluto é il C≡O con un energia di 1074 kJ/mol).

Oltre alla diffrazione a raggi X esistono altre tecniche spettroscopiche che possono consentire di valutare distanza e forza (energia) di un legame; tra queste, le spettroscopie vibrazionali IR (infrarossa) e Raman sono certamente quelle di più facile e immediata comprensione. I legami possono grossolanamente essere assimilati a molle che legano gli atomi a distanza di equilibrio (Fig 6.6.4). Il sistema di due atomi legati si comporta dunque come un microscopico oscillatore; la frequenza delle radiazioni IR capaci di 'eccitare' loro specifiche vibrazioni è proporzionale alla forza del legame e può quindi essere usata per misurarne la lunghezza. Le misure di diffrazione a raggi X sono le più attendibili per lunghezze di legame di molecole di medie e grandi dimensioni allo stato solido; le spettroscopie vibro-rotazionali (IR) sono un buon metodo alternativo, utile per molecole di piccole dimensioni allo stato solido o gassoso nei casi in cui non è possibile ottenere cristalli del solido (indispensabili per l'analisi diffrattometrica).

Tra i parametri che definiscono un legame, **gli angoli** ricoprono un ruolo fondamentale, divenendo principali responsabili di forma e geometria delle molecole (§6.2). Tali caratteristiche esercitano una grande influenza su proprietà chimiche e fisiche: strutture planari (*sp*²), ad esempio, sono facilmente oggetto di attacco e perciò molto più reattive di quelle tetraedriche (*sp*³) protette dall'ingombro 'sterico' dei sostituenti (B.5.3). Gli angoli di legame sono la conseguenza di una fondamentale caratteristica del legame covalente: **la direzionalità**. I legami si realizzano secondo precise geometrie lungo le direzioni suggerite dal n° sterico (§6.2). Situazioni contingenti possono obbligare gli atomi ad assumere angoli diversi da quelli 'preferiti', causando un significativo aumento della energia elettronica molecolare.

Semplici esempi di queste deviazioni sono forniti da molecole cicliche; anelli con un numero di membri inferiore a 5 sono resi instabili dalla necessità degli atomi dell'anello di adottare, per chiudere il ciclo, angoli di legame più bassi di quelli ideali. Tale difformità determina strutture instabili, portatrici della cosiddetta **tensione di anello**, responsabile di reazioni di facile apertura della struttura ciclica. Viceversa grande stabilità compete a strutture cicliche penta ed esatomiche che consentono la chiusura di anelli privi di tensione. Anelli di dimensioni ancora maggiori sono stabili, ma si formano con notevole difficoltà a cusa della lentezza delle reazioni di formazione.

Tab 6.9.1 Principali lunghezze di legame tipiche, ordini ed energie di legame.

Legame	ODL (ordine di legame)	Lunghezza (pm)	Energia di Legame (kJ/mol)
H-H	1	74	436
H-O	1	96	366
H-F	1	92	564
H-Cl	1	127	432
H-Br	1	366	141
H-I	1	297	161
H-C	1	109	413
C-C	1	154	348
C=C	2	134	614
C≡C	3	120	839
C-N	1	147	308
C=N	2	130	615
C≡N	3	116	839
C-O	1	143	360
C=O	2	122	743
C≡O	3	113	1074
N-H	1	101	391
N-N	1	145	170
N=N	2	123	615
N≡N	3	110	945
O-O	1	148	145
O=O	2	121	498
F-F	1	144	155
Cl-Cl	1	177	243
Br-Br	1	228	192
I-I	1	267	151

6.10 PROPRIETÀ MAGNETICHE: DIAMAGNETISMO, PARAMAGNETISMO, FERROMAGNETISMO

Ogni elettrone, nella sua rotazione orbitalica e di spin, genera un momento magnetico. I momenti magnetici di due elettroni che occupano lo stesso orbitale si annullano. Per questo tutte le sostanze che presentano solo elettroni accoppiati (orbitali totalmente riempiti), sono **diamagnetiche**. Queste sostanze hanno la proprietà di indebolire l'intensità di un campo magnetico; le linee di forza del campo, quando passano dal vuoto all'interno di una sostanza diamagnetica, si diradano. La presenza di e⁻ spaiati (orbitali semiriempiti) conferisce alle sostanze un momento magnetico che le rende **paramagnetiche**. Tali sostanze rafforzano i campi magnetici; le linee di forza di un campo, passando dal vuoto all'interno di una sostanza paramagnetica, si addensano. Un solo e⁻ disaccoppiato produce un effetto paramagnetico capace di soverchiare di gran lunga il contributo diamagnetico di tanti doppietti per cui tutte le specie con elettroni singoli sono sempre globalmente paramagnetiche. Tra queste i radicali e tutte le molecole con un n° di e⁻ dispari (le più comuni sono gli ossidi di azoto NO ed NO₂), ma anche molecole con n° di e⁻ pari come O₂ possono essere paramagnetiche per la presenza di due o più e⁻ spaiati. Tra le molecole con momenti magnetici più intensi ci sono i complessi di metalli di transizione o delle terre rare che a causa della presenza di orbitali *d* ed *f* semiriempiti presentano spesso molti elettroni spaiati. Le molecole in soluzione o in fase gassosa sono soggette a rapida rotazione e spostamento (agitazione termica) che determinano continue variazioni di posizione, direzione e verso con conseguente annullamento statistico del momento magnetico globale. Il magnetismo molecolare di questi sistemi può essere evidenziato mediante l'applicazione di un intenso campo magnetico che (seppure contrastato dall'agitazione termica) impone 'coerenza' ai singoli vettori magnetici orientandoli, prevalentemente, lungo le linee del campo. In queste condizioni speciali bilance permettono di misurare il momento magnetico della soluzione e da questo risalire al n° di e⁻ spaiati del soluto. Misure accurate richiedono il calcolo del contributo diamagnetico degli e⁻ accoppiati e la valutazione dell'effetto termico.

Alcuni materiali solidi possiedono proprietà magnetiche particolari: i momenti magnetici degli elettroni spaiati, sono "congelati" in posizione tale da realizzare interazioni cooperative che non possono essere distrutte da *moti* termici. Per effetto di queste interazioni si creano ampie regioni, dette domini, in cui, l'orientamento parallelo dei momenti di spin elettronici, genera campi magnetici molto intensi. Materiali di questo genere si dicono **ferromagnetici**, un comune esempio del fenomeno è presentato dalle calamite (la magnetite, FeO · Fe₂O₃, è il minerale che dà il nome al fenomeno). Particolari situazioni atomiche possono determinare l'accoppiamento degli spin di due elettroni spaiati. Questo provoca una brusca diminuzione del magnetismo che può, al limite, fare apparire la sostanza diamagnetica. L'accoppiamento degli spin di e⁻ appartenenti ad orbitali differenti viene definito **antiferromagnetico**.

6.11 TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE (*MOT*)

La teoria del legame di Lewis, e la teoria del 'Legame di valenza' (*VBT* acronimo per Valence Bond Theory), che della prima può essere considerata l'evoluzione, è certamente una tappa fondamentale nella storia della Chimica. Tuttavia essa non riesce ad interpretare in modo soddisfacente le proprietà di alcune molecole. L'esempio più eclatante è il paramagnetismo della molecola O_2 del tutto inconciliabile con la struttura di Lewis $O=O$, per la quale la presenza nel guscio di valenza di ogni atomo di ossigeno di doppietti elettronici (2 di legame e 2 di non legame), suggerirebbe proprietà diamagnetiche. Le proprietà magnetiche dell' O_2 , e quelle di un buon numero di molecole o ioni inaspettatamente paramagnetici, possono essere bene interpretate dalla **teoria degli orbitali molecolari** (acronimo *MOT*). Questa teoria, più complessa e rigorosa della *VBT*, richiede, per un'analisi quantitativa dei risultati, un notevole sviluppo matematico. Interessanti conclusioni qualitative possono essere tuttavia raggiunte anche prescindendo da calcoli complessi. La *MOT*, come la *VBT*, propone che l'avvicinamento di due atomi a distanze prossime a quelle di legame provochi importanti modifiche di alcuni orbitali atomici (*AO*) del guscio di valenza. La sovrapposizione di *OA* di opportuna simmetria, infatti, dà luogo a nuovi orbitali molecolari (*OM*) policentrici, estesi in linea di principio a tutti i nuclei della molecola. Dal punto di vista del calcolo matematico la trasformazione degli *OA* in *OM* avviene mediante una approssimazione nota come *LCAO*, acronimo di **Linear Combination of Atomic Orbitals**. La *LCAO* consiste in una semplice operazione di somma e di sottrazione delle funzioni orbitaliche atomiche. Ricordando le proprietà ondulatorie degli elettroni, l'operazione di addizione tra funzioni dello stesso segno corrisponde ad una interferenza 'costruttiva' che incrementa la densità elettronica nell'area di sovrapposizione delle funzioni d'onda; la sottrazione corrisponde ad una interferenza distruttiva che la dirada. Si usa indicare con la lettera greca ϕ la funzione d'onda atomica, con la lettera ψ la funzione d'onda dell'*OM*. Se realizziamo la combinazione delle funzioni d'onda atomiche degli orbitali $1s$, ϕ_{1sa} e ϕ_{1sb} , appartenenti rispettivamente ai due atomi di idrogeno H_A ed H_B che hanno raggiunto la distanza di legame, otteniamo 2 nuove funzioni d'onda molecolari (ψ_b e ψ_a). La prima (ψ_b) originata dalla *LCAO* additiva degli *OA* è un **OM di legame** ('**bonding**') denominato anche σ_{1s} , la seconda originata dalla *LCAO* sottrattiva degli stessi *OA* è un *OM* di **antilegame** ('**antibonding**') denominato σ_{1s}^* (Fig 6.11.1). La **simmetria** σ , come abbiamo già visto per la *VBT*, richiede che i due *OM* presentino simmetria di rotazione cilindrica attorno all'asse di legame (ovvero che la sovrapposizione degli *OA* avvenga lungo l'asse internucleare). Dal punto di vista energetico l'*OM* di legame, che presenta una densità elettronica più alta nello spazio internucleare, è più stabile degli *OA* originari, mentre quello di antilegame, caratterizzato da ridotta densità elettronica internucleare che culmina in un piano nodale intermedio (densità elettronica nulla), è meno stabile.

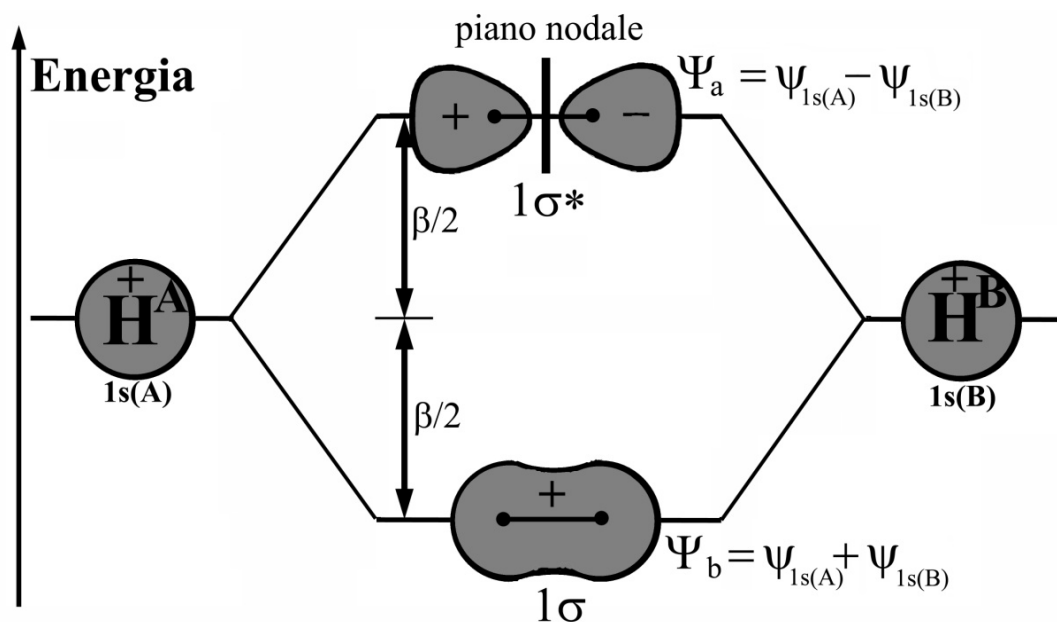


Fig 6.11.1 Diagramma energetico degli orbitali molecolari della molecola H_2 con la rappresentazione spaziale delle funzioni d'onda in grigio (il segno algebrico è un aspetto fondamentale delle combinazioni).

I diagrammi dei livelli energetici degli OM, permettono una immediata analisi energetica del processo di combinazione lineare. In questi diagrammi si riporta al centro il livello energetico degli OM fiancheggiato da quelli degli OA originari. La Fig. 6.11.2 (simile, ma più semplice della Fig 6.11.1) riguarda la molecola H_2 ; essa permette immediatamente di visualizzare che la combinazione degli OA $1s$ dei 2 atomi di H determina la formazione di due OM i cui livelli energetici sono simmetricamente distribuiti in basso (OM di legame σ_{1s}) ed in alto (OM di antilegame σ_{1s}^*). Nella nuova disposizione di livelli energetici il trasferimento dei due e^- degli atomi H_A e H_B nell'OM σ_{1s} comporterà un guadagno di energia 218 kJ/mol ($\beta/2$ nella Fig. 6.12.1) per ciascun e^- . Il doppio di questa energia ($\beta = 436$ kJ/mol) corrisponde alla energia del legame H-H. Possiamo dire che alla molecola di H_2 compete una configurazione elettronica $(\sigma_{1s})^2$; essa si forma spontaneamente dagli atomi perché la trasformazione comporta un abbassamento di 436 kJ/mol di energia elettronica. Due atomi di He a distanza di legame producono, per combinazione dei rispettivi OA di valenza ($1s$), un diagramma del tutto analogo a quello della molecola H_2 (Fig 6.11.2), tuttavia gli e^- da sistemare sono, in questo caso, 4. In ottemperanza al principio di esclusione (valido, come le altre regole di riempimento degli orbitali, per gli OM come per gli OA), dopo aver riempito con i primi $2e^-$ il livello σ_{1s} , i due e^- residui della ipotetica molecola He_2 occupano il livello σ_{1s}^* , con una struttura elettronica $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$. La stabilizzazione dovuta ai due e^- nell'OM legante è dunque esattamente compensata dalla destabilizzazione dovuta ai due e^- dell'OM

antilegante. Il risultato è che tra i due atomi di He non si realizza legame, perché esso non causerebbe alcun abbassamento di energia elettronica. In accordo si verifica sperimentalmente che He è un gas monoatomico non reattivo.

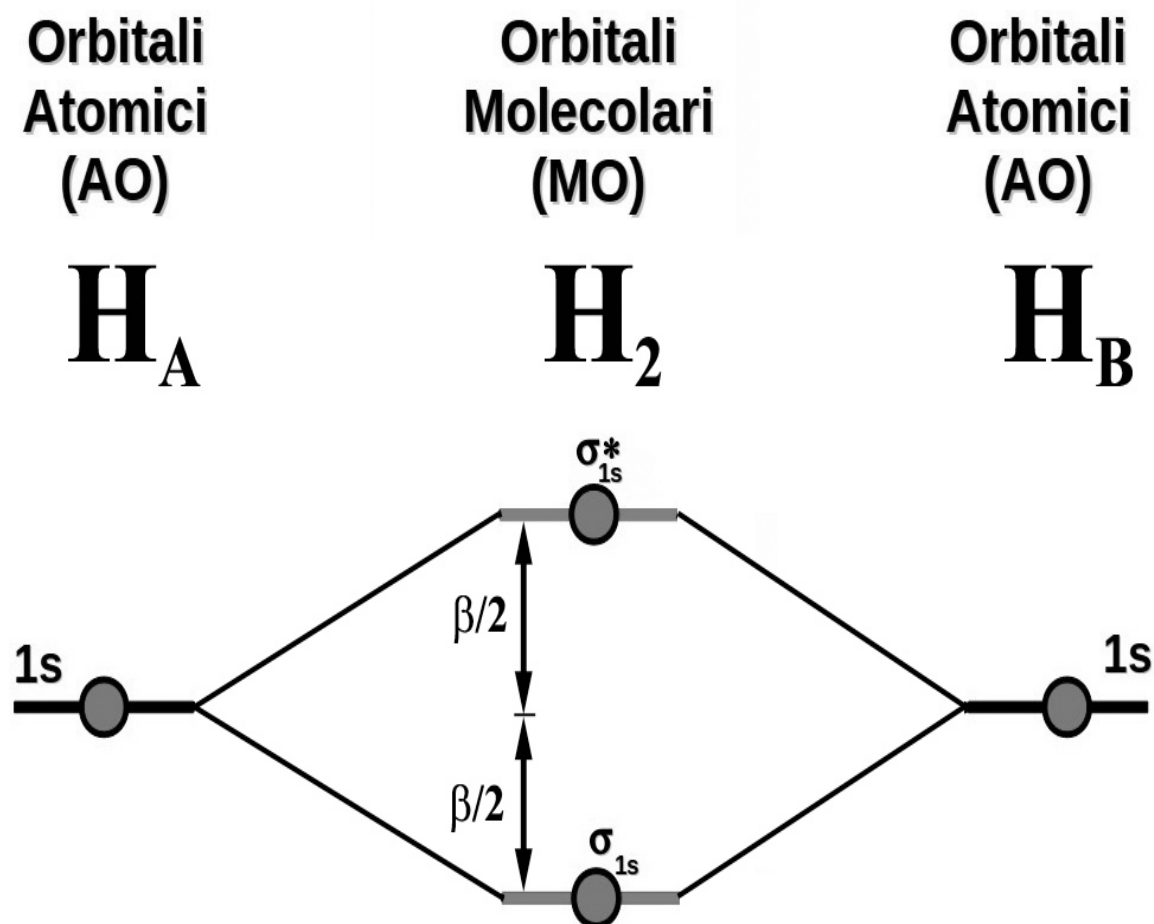


Fig 6.11.2 Diagramma energetico degli orbitali molecolari per la molecola H_2 (lo schema dei livelli è qualitativamente identico a quello della ipotetica molecola di He_2).

Da notare che gli orbitali atomici e molecolari sono rispettivamente cotraddistinti nella versione anglosassone dai simboli MO ed AO, in quella italiana da OM ed OA.

Molecole biatomiche omonucleari del II periodo

Possiamo agevolmente interpretare qualitativamente le proprietà molecolari di tutte le molecole omonucleari biatomiche del II periodo sulla base della *MOT*. Gli orbitali atomici (*OA*) del guscio di valenza utilizzati da questi atomi per la combinazione lineare sono il $2s$ ed i tre $2p$. In modo simile a quanto proposto dalla teoria del *VTB*, gli *OA* di due ipotetici atomi posti a distanza di legame si sovrappongono con due tipologie di simmetria, rispettivamente σ e π . Gli orbitali $2s$, come gli $1s$, hanno simmetria σ e daranno luogo per combinazione lineare agli *OM* σ_{2s} e σ_{2s}^* . Se scegliamo, come convenzionalmente stabilito, l'asse x come asse di legame, possiamo osservare che gli orbitali $2p_x$ possiedono, come gli s , simmetria idonea per la formazione di legami σ , la loro combinazione lineare darà luogo pertanto a due *OM* denominati σ_{2px} e σ_{2px}^* . I rimanenti p_y e p_z , ortogonali all'asse x , risultano non adatti alla formazione di legami σ , idonei invece alla formazione di legami e antilegami con simmetria π (π_{2py} , π_{2pz} , π_{2py}^* e π_{2pz}^*). Possiamo qualitativamente ricavare le funzioni d'onda degli *OM* mediante l'usuale operazione di combinazione lineare degli orbitali atomici (*LCAO*). Complessivamente quindi dalla combinazione dei $4+4$ *OA* di due atomi identici legati in una molecola biatomica, si ottengono 8 *OM* di cui 4 di legame ($2\sigma+2\pi$), e 4 di antilegame ($2\sigma^*+2\pi^*$). In generale diagrammi energetici delle molecole omonucleari e binucleari del II Periodo riportano i livelli dei $5+5$ orbitali atomici e dei 10 risultanti orbitali molecolari (inclusendo, anche se il loro contributo al legame è nullo, gli orbitali del I guscio). Si è sperimentalmente riscontrato che gli *OM* delle molecole non mostrano sempre lo stesso ordine di successione energetica rimandando le più leggere (Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 ed N_2) al diagramma di Fig 6.11.3, e le più pesanti (O_2 , F_2) al diagramma di Fig 6.11.4.

La differenza tra i due diagrammi è imputabile al dislivello energetico Δ che separa gli *OA* $2s$ e $2p$. Gli orbitali $2s$, più penetranti, risentono maggiormente dei $2p$ dell'incremento di carica nucleare efficace lungo il periodo (vedi §4.5 e 4.6). Questo determina un Δ progressivamente crescente dal Li al F. Gli elementi leggeri con basso Δ mescolano tutti gli orbitali a simmetria σ ($2s$ e $2p_x$, o, se si preferisce, le corrispondenti combinazioni lineari σ_s e σ_{px}) molto più di quanto avvenga per gli elementi più pesanti. Il risultato del mescolamento è che i livelli energetici dei 2 *OM* a simmetria σ di energia più bassa (σ_s e σ_s^*) vengono ulteriormente abbassati, mentre i livelli dei 2 *OM* σ a energia più alta (σ_{px} e σ_{px}^*) vengono innalzati. L'innalzamento del σ_{px} porta quest'ultimo orbitale a scavalcare gli orbitali π per le molecole degli atomi più leggeri. In mancanza di sufficiente mescolamento degli orbitali a simmetria σ , l'orbitale σ_{px} , in accordo alla prevedibile maggiore sovrapposizione realizzata dal legame σ , si colloca nel diagramma energetico al di sotto dei π .

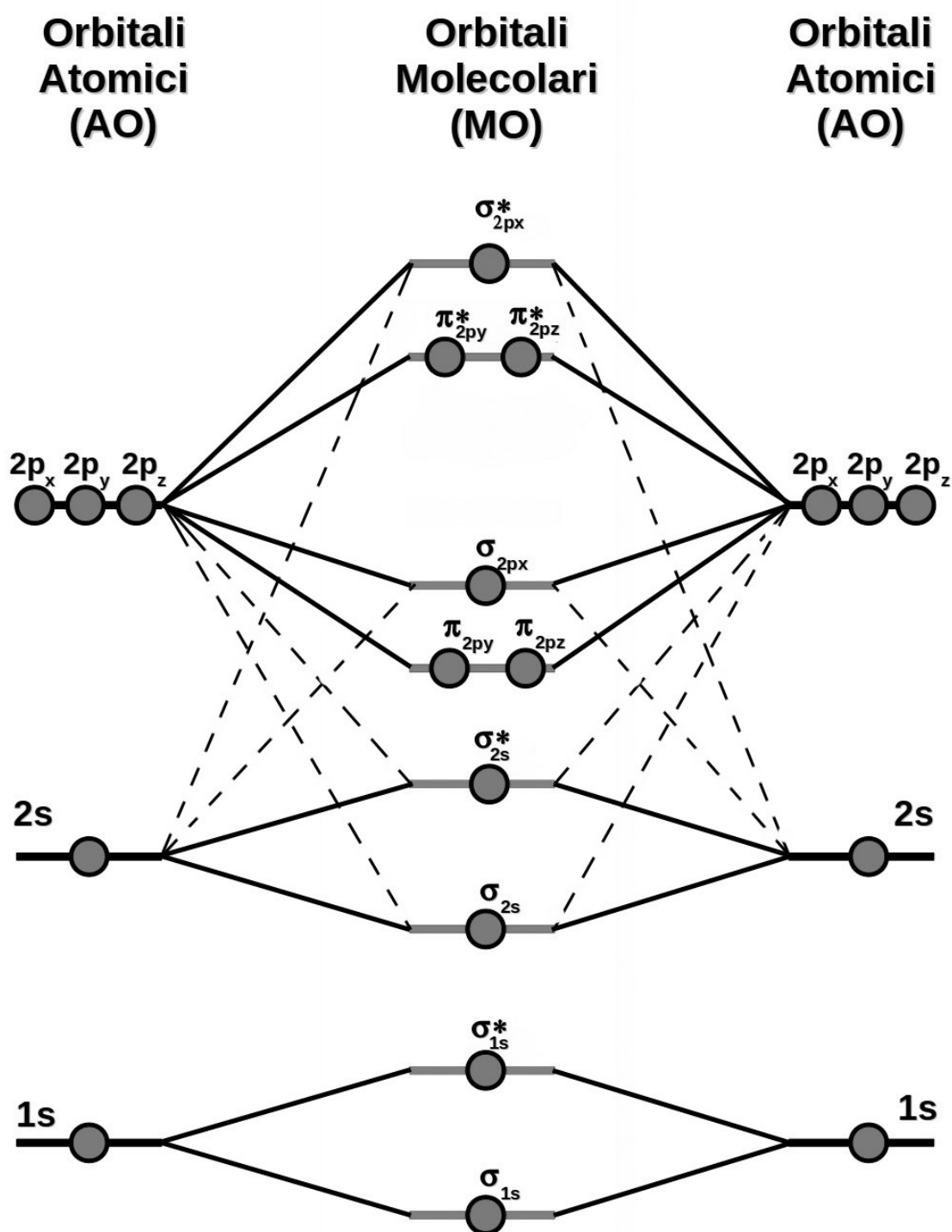


Fig 6.11.3 Diagramma energetico degli orbitali molecolari qualitativamente valido per le molecole biatomiche Be_2 , B_2 , C_2 ed N_2 .

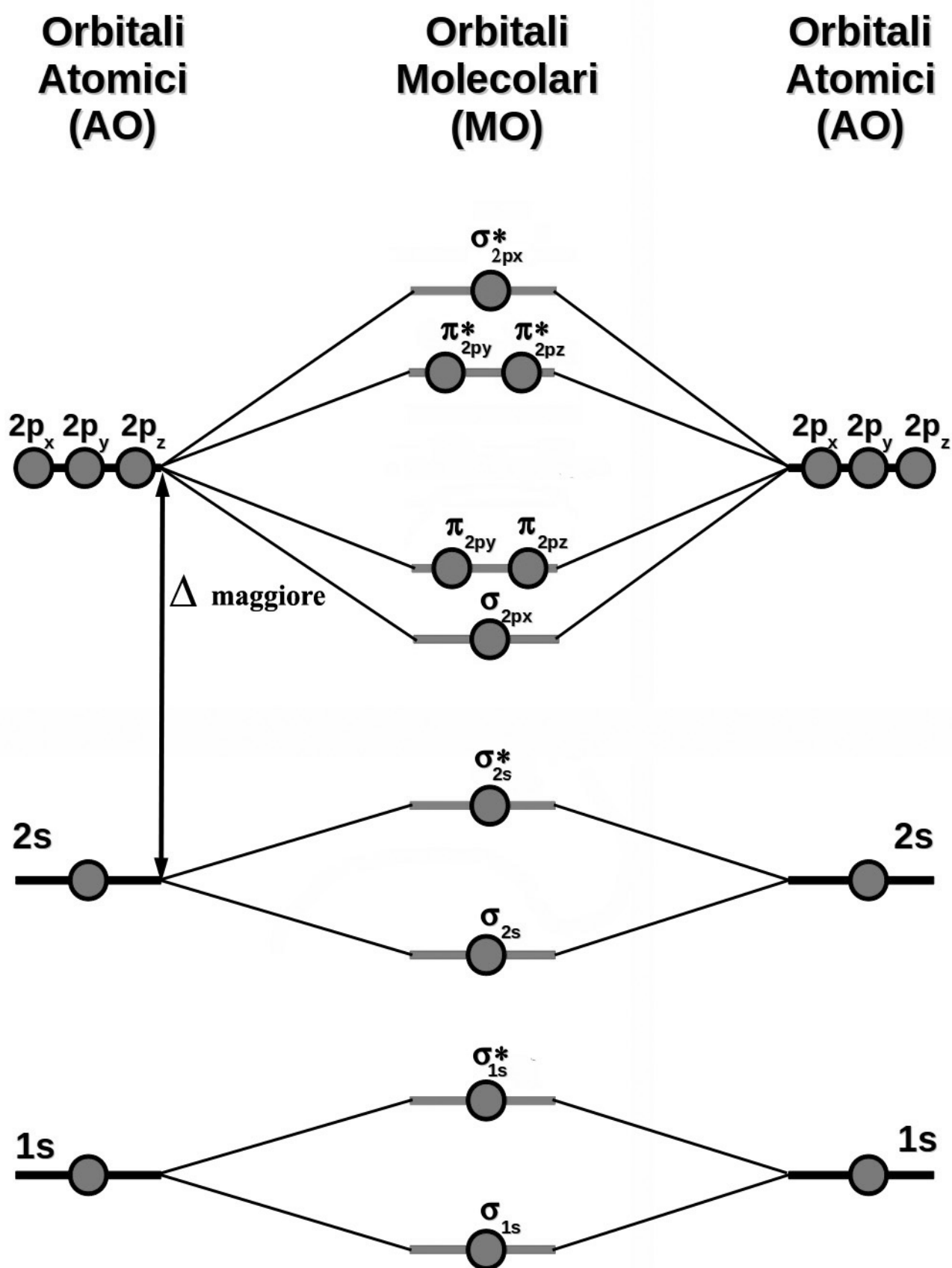


Fig 6.11.4 Diagramma energetico degli orbitali molecolari qualitativamente valido per le molecole biatomiche O_2 e F_2 .

Le configurazioni elettroniche delle molecole omonucleari possono facilmente essere ottenute riempiendo gli *OM* diagrammati in Fig 6.11.3 e Fig 6.11.4 nel rispetto delle medesime regole utilizzate per gli *OA*, vale a dire principio di esclusione (**Pauli**) e di massima molteplicità di spin (**Hund**). Le proprietà magnetiche delle varie molecole risultano in accordo con le configurazioni suggerite dalle suddette regole e dai livelli energetici riportati nei diagrammi. In realtà a volte è proprio il magnetismo molecolare che aiuta a discriminare tra differenti successioni dei livelli energetici degli *OM*. Ad esempio il paramagnetismo della molecola B_2 ed il diamagnetismo di C_2 sono la prova più convincente che i relativi livelli energetici seguano l'ordine di Fig 6.11.3 e non quello di Fig 6.11.4. Nel riportare le strutture elettroniche molecolari viene a volte sottolineato che, a distanza di legame, la combinazione di orbitali atomici non riguarda solo orbitali del guscio di valenza, ma anche, sia pure in misura largamente inferiore, orbitali interni. Questi orbitali non danno alcun contributo al legame, perché essendo interamente riempiti, la stabilizzazione degli e^- in *OM* di legame controbilancia esattamente la destabilizzazione degli e^- in *OM* di antilegame. Il guscio interno, *1s*, chiamato anche strato *K*, dà luogo a combinazioni lineari che non incrementano l'ordine di legame. Esse vengono a volte rappresentate mediante il simbolo (*kk*) anteposto alle strutture elettroniche molecolari (Tab 6.11.1).

Tab 6.11.1 Strutture elettroniche, proprietà magnetiche ed ordine di legame delle molecole biatomiche omonucleari del II Periodo.

Molecola	Configurazione elettronica	Elettroni spaiati	Ordine di legame
Li_2	$(kk), (\sigma_s)^2$	0	1
Be_2	$(kk), (\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2$	0	0
B_2	$(kk), (\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2, (\pi_{py})^1, (\pi_{pz})^1$	2	1
C_2	$(kk), (\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2, (\pi_{py})^2, (\pi_{pz})^2$	0	2
N_2	$(kk), (\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2, (\pi_{py})^2, (\pi_{pz})^2, (\sigma_{px})^2$	0	3
O_2	$(kk), (\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2, (\sigma_{px})^2, (\pi_{py})^2, (\pi_{pz})^2, (\pi_{py}^*)^1, (\pi_{pz}^*)^1$	2	2
F_2	$(kk), (\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2, (\sigma_{px})^2, (\pi_{py})^2, (\pi_{pz})^2, (\pi_{py}^*)^2, (\pi_{pz}^*)^2$	0	1

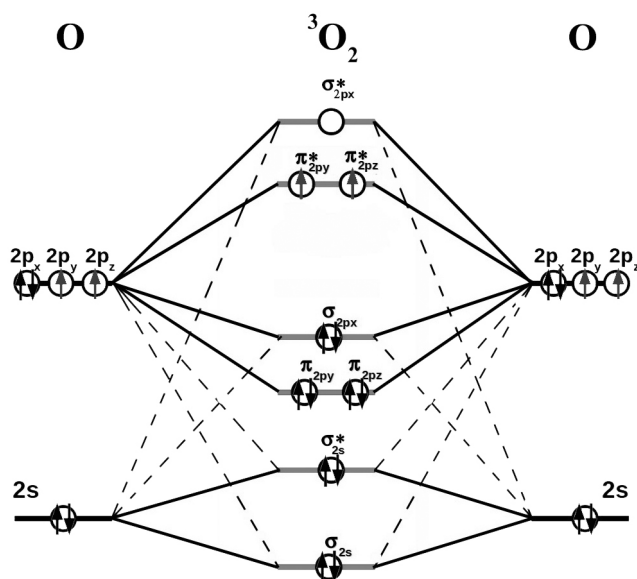
L' ordine di legame $ODL = (n^\circ e^- \text{ in OM di legame} - n^\circ e^- \text{ in OM di antilegame})/2$.

La molecola di O_2

Questa molecola ricopre un ruolo particolarmente rilevante per le sue straordinarie caratteristiche chimiche e fisiche. Storicamente fu proprio la impossibilità di interpretare una sua caratteristica fisica, la paramagneticità, mediante strutture di Lewis, che ha spinto a elaborare la *MOT*, una teoria del legame più complessa della *VBT*, perfettamente idonea ad interpretare tutte le caratteristiche chimico-fisiche della molecola di diossigeno, paramagnetismo incluso. La configurazione elettronica, schematicamente riportata in Tab 6.11.1, è più compiutamente evidenziata dal diagramma dei livelli energetici di Fig 6.11.5. Gli spettroscopisti definiscono lo stato

fondamentale dell'O₂ come **stato di tripletto** e lo indicano come ³O₂. Il termine tripletto definisce il momento di spin totale dei due e⁻: $M_s = m_s(1) + m_s(2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, corrispondente ad uno stato di spin molecolare $S = 1$, con molteplicità di spin $(2S + 1) = 3$ (da cui il termine tripletto).

**Ossigeno tripletto:
paramagnetico per 2 elettroni,
relativamente inerte**



**Ossigeno singoletto:
diamagnetico, reattivo**

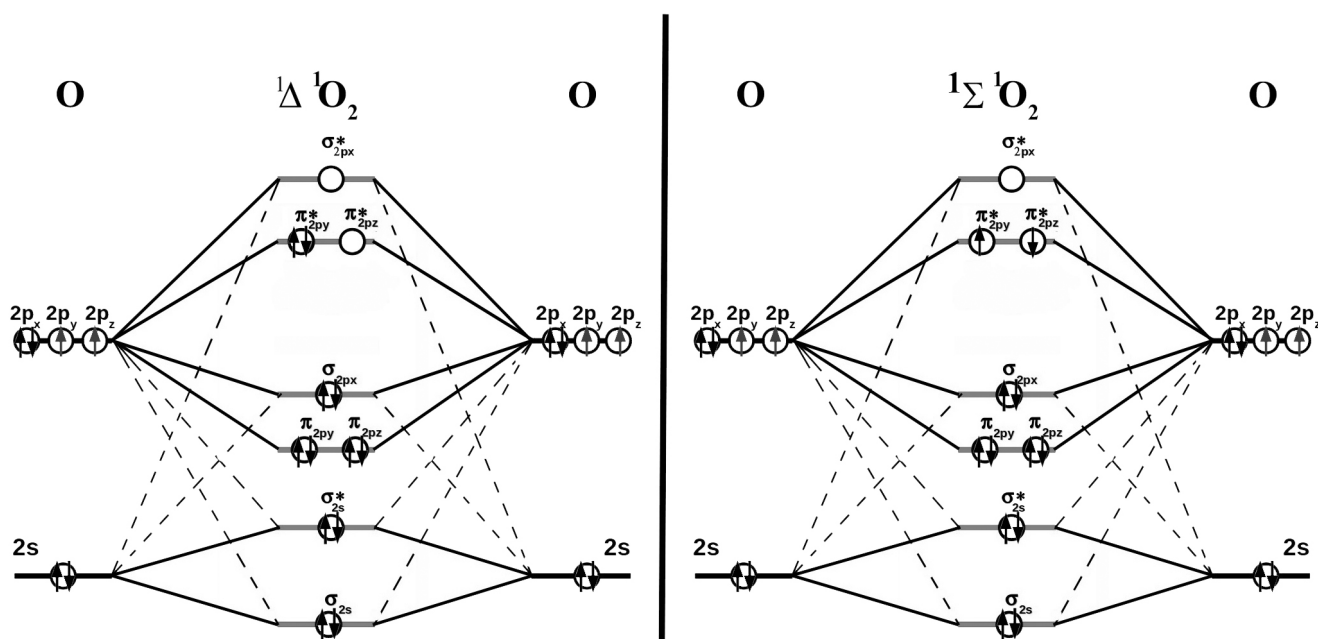


Fig 6.11.5 Diagramma energetico degli orbitali molecolari della molecola O₂ nei suoi stati di tripletto (forma fondamentale paramagnetica) e di singoletto (forme reattive diamagnetiche).

La radiazione solare può apportare variazioni degli spin elettronici del tripletto generando stati eccitati di **singoletto** $^1\text{O}_2$ nei quali gli spin dei due e^- singoli sono accoppiati (nel medesimo π^* o nei due diversi π^* in forme denominate rispettivamente $\text{O}_2\ ^1\Delta$ ed $\text{O}_2\ ^1\Sigma$). Il momento di spin totale delle specie eccitate sarà $M_s = m_s(1) + m_s(2) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, da cui $S = 0$, con molteplicità di spin $(2S + 1) = 1$ (stato di singoletto). Moderate quantità di $^1\text{O}_2$, sempre presenti nell'elemento esposto alla luce, determinano la caratteristica colorazione azzurrina dell'ossigeno liquido ($^3\text{O}_2$ è incolore). La presenza di $^1\text{O}_2$ determina un grande aumento delle capacità ossidanti dell'ossigeno molecolare. Sotto il profilo biologico $^1\text{O}_2$ rappresenta una grossa minaccia per i tessuti cellulari. Gli antiossidanti di particolari sostanze alimentari (frutta, verdura, vino, olio, cioccolato ecc.) svolgono un ruolo fondamentale nel proteggere le cellule dallo 'stress ossidativo' di $^1\text{O}_2$ e da altri radicali. Tali antiossidanti hanno la proprietà di reagire rapidamente con i radicali impedendo loro di danneggiare i tessuti cellulari. Le stesse proprietà ossidanti (potenzialmente distruttive) di $^1\text{O}_2$ hanno di recente trovato un'importante applicazione in medicina (PDT terapia fotodinamica cutanea). Supportato da particolari molecole (porfirine) in grado di 'riconoscere' le cellule tumorali, le molecole di ossigeno, attivate allo stato di singoletto mediante radiazioni luminose prodotte da particolari lampade, fanno selettivamente esplodere le cellule tumorali bersaglio (sono queste le 'bombe intelligenti' che preferiamo). La radiazione rossa (con $\lambda = 660\text{ nm}$), capace di penetrare i tessuti epidermici senza danneggiarli, viene utilizzata per eccitare 'in loco' l' O_2 supportato. Il trattamento può essere ripetuto più volte perché del tutto innocuo per i tessuti sani.

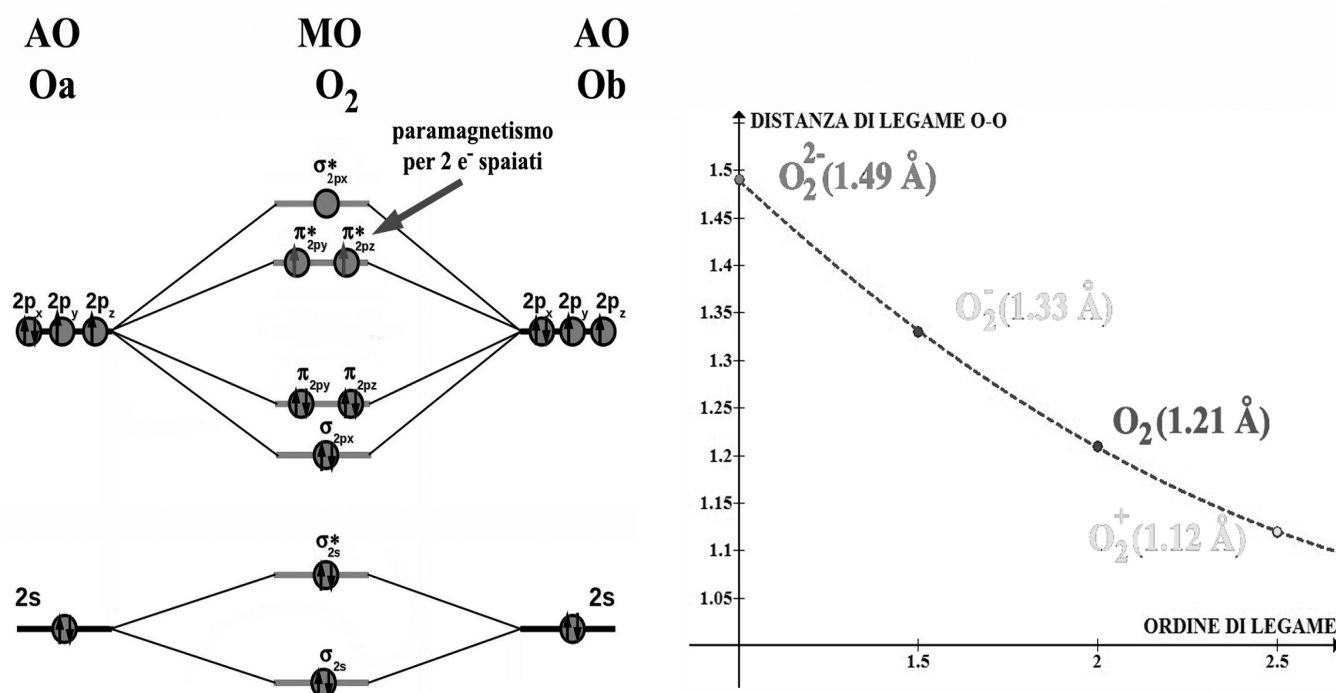
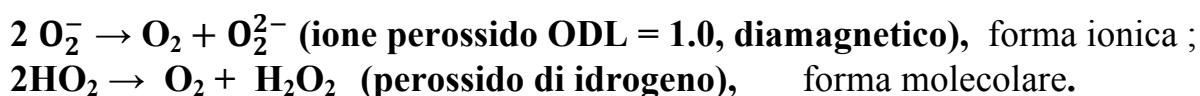


Fig 6.11.6 Diagramma energetico degli orbitali molecolari della molecola O_2 che consente di interpretare l'ordine di legame e il magnetismo degli ioni derivati.

Il diossigeno O_2 è una sostanza estremamente reattiva a causa dell'alta affinità elettronica dei suoi atomi e delle sue caratteristiche radicaliche, tuttavia, questa reattività è accompagnata da una notevole inerzia cinetica causata dalla grande energia del legame O-O (489 kJ mol^{-1}) e dalla mancanza di una semi-reazione di riduzione complementare (§11.7); non esiste un riducente capace di cedere in un unico atto elementare i 4 e^- richiesti da O_2 . In termini termodinamici, la riduzione di O_2 , ha un ΔG notevolmente negativo (reazione spontanea), associato ad un ΔG^\ddagger significativamente alto (reazione lenta), caratteristica del tutto inusuale per una sostanza biradicalica. Per utilizzare il grande potenziale energetico offerto dalla riduzione dell'ossigeno aggirando l'ostacolo della mancata complementarità del riducente e dell'alta energia di legame del diossigeno O_2 , i sistemi biologici realizzano la riduzione attraverso catene di reazioni mono e bielettroniche catalizzate da specifici enzimi. Schematicamente si possono riportare tre stadi di riduzione; il primo monoelettronico, catalizzato da ossidasi, porta alla formazione dello ione superossido:

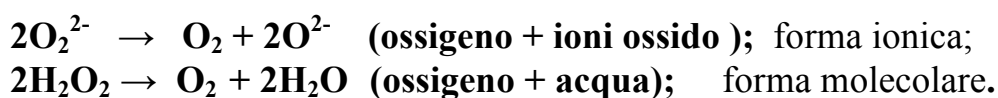


il secondo procede attraverso una veloce **dismutazione**¹ spontanea la cui velocità viene enormemente incrementata da superossido dismutasi (SOD), metallo-enzimi di ossido-riduzione nei quali i metalli coinvolti (Fe, Mn, Cu, Zn) hanno la possibilità di variare facilmente di una unità il proprio stato di ossidazione. Questi enzimi svolgono un fondamentale ruolo di antiossidanti eliminando con grande rapidità il radicale superossido estremamente tossico per i tessuti cellulari. La reazione di dismutazione è accelerata da questi enzimi nel campo delle velocità governate dalla diffusione caratteristica di processi nei quali E_{ATT} prossime allo 0 fanno di ogni urto un atto reattivo. La SOD è infatti l'enzima con il più alto n° di turnover (B.3) conosciuto ($\approx 10^9 \text{ mol/sec}$). La dismutazione può essere schematizzata secondo due equivalenti modalità, ionica e molecolare:



il terzo stadio di riduzione avviene mediante una seconda dismutazione catalizzata da catalasi, metallo-enzima del ferro che trasforma i perossidi in ossigeno ed ioni ossido:

¹ *Dismutazioni o disproporzioni sono termini che identificano particolari reazioni di ossido-riduzione nelle quali la stessa sostanza agisce da ossidante e da riducente. Alcune molecole vengono ossidate altre ridotte, sempre in osservanza dell'obbligo che il n° di e^- acquistati dalle molecole che si riducono sia pari a quello ceduto dalle molecole che si ossidano. Esempi di dismutazione con relativo bilanciamento delle reazioni sono riportati negli Esercizi 11-12 del §10.18.*



Come previsto dal diagramma energetico Fig 6.11.6, l'aggiunta di un primo e^- alla molecola O_2 completa il riempimento di un orbitale π^* , determinando un decremento di ODL di 0,5 unità con concomitante aumento della distanza di legame da 1,21 ad 1,33 Å (ione superossido O_2^- , paramagnetico per un e^-). L'aggiunta di un secondo elettrone determina il riempimento di entrambi i livelli π^* , conseguentemente l'ODL passa ad 1 e la distanza si allunga sino a 1,49 Å (ione perossido, O_2^{2-} , diamagnetico). L'ingresso degli ultimi due elettroni nell'estremo σ_{px}^* , riduce l'ODL a 0 causando la rottura del legame tra i due atomi e la formazione di due ioni ossido (O^{2-}).

I processi metabolici descritti sono spontanei ed accompagnati dalla liberazione di una grande quantità di energia che viene 'raccolta' ed impiegata per lo svolgimento delle funzioni vitali. La produzione di energia si realizza mediante il trasferimento di e^- dagli orbitali di molecole presenti negli alimenti (che si ossidano) ad orbitali dell' O_2 (che si riduce) di livello energetico sensibilmente più basso. Seppur spontanei i suddetti processi sarebbero troppo lenti per assicurare il corretto metabolismo cellulare. Gli enzimi nel ridurre i tempi di reazione assolvono anche il fondamentale ruolo di antiossidanti (antiradicali) eliminando perossidi e soprattutto superossidi, prodotti intermedi estremamente tossici delle reazioni di riduzione del diossigeno.

Molecole biatomiche eteronucleari

La combinazione lineare di OA appartenenti ad atomi differenti segue le stesse regole esplicitate per molecole omonucleari. La combinazione tuttavia attribuisce 'peso' differente a ciascuno degli OA di modo che l' OA dell'atomo più elettronegativo dia un contributo maggiore all' OM di legame, mentre l' OA dell'atomo meno elettronegativo contribuisca maggiormente all' OM di antilegame. Dal punto di vista matematico questo può essere realizzato utilizzando nelle combinazioni lineari degli opportuni coefficienti che determinano il contributo di ciascun eteroatomo all' OM legante ed antilegame. La rappresentazione grafica mediante superficie limiti di questi orbitali mostra un OM di legame molto più simile all' OA dell'atomo più elettronegativo ed OM di antilegame più simile all' OA dell'atomo meno elettronegativo. Il mescolamento degli orbitali diminuisce drasticamente quando il livello energetico degli OA combinati è differente. In pratica quando la differenza energetica dei due orbitali è molto grande il mescolamento è così basso che l' OM di legame viene di fatto a coincidere con l' OA dell'atomo più elettronegativo, mentre l' OM di antilegame coincide con l' OA del meno elettronegativo (Fig 6.11.7, C).

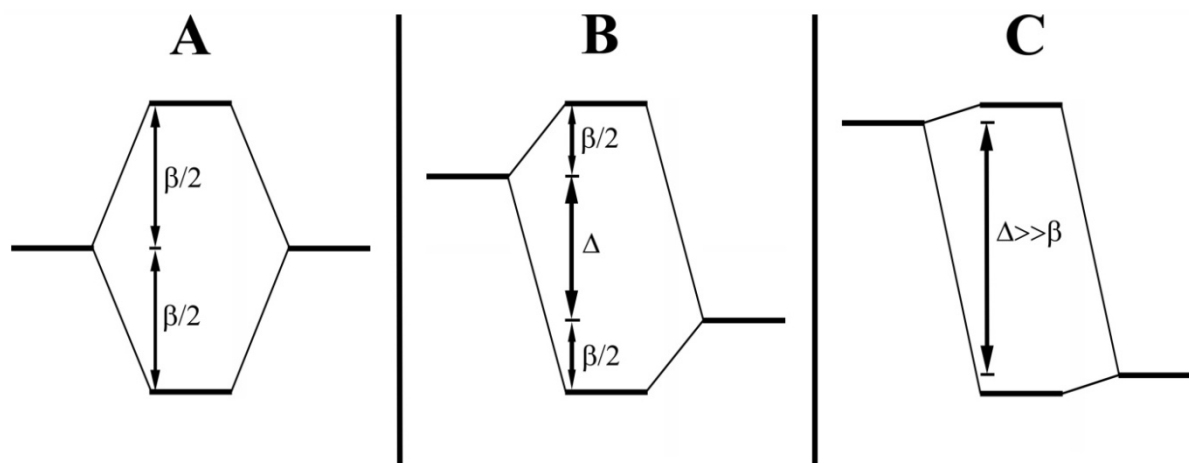


Fig 6.11.7 Diagrammi di orbitali molecolari per molecole biatomiche con A) legame covalente puro, B) legame covalente eteropolare, C) legame ionico.

L'assenza di mescolamento, tuttavia non vuol dire assenza di legame. Di fatto la grande differenza di livello energetico tra gli eteroatomi, favorisce il trasferimento dell' e^- dall'orbitale dell'atomo più elettropositivo al più elettronegativo, la qual cosa conferisce al legame un aggiunto carattere ionico. Esaminando il diagramma dei livelli energetici della molecola HF (Fig 6.11.8) si nota appunto che il trasferimento dell' e^- del F nell'OM σ_{2px} (molto più simile all'OA $2p_x$ del F che all' $1s$ dell'H) comporta anche trasferimento di carica negativa dall'H al F, conseguentemente i due atomi saranno legati, oltre che dal doppietto di legame, anche dalla interazione elettrostatica tra cariche di segno opposto. Ai fini della valutazione della forza del legame il diminuito mescolamento degli OA può essere ampiamente compensato dall'acquisto di un'importante componente elettrostatica.

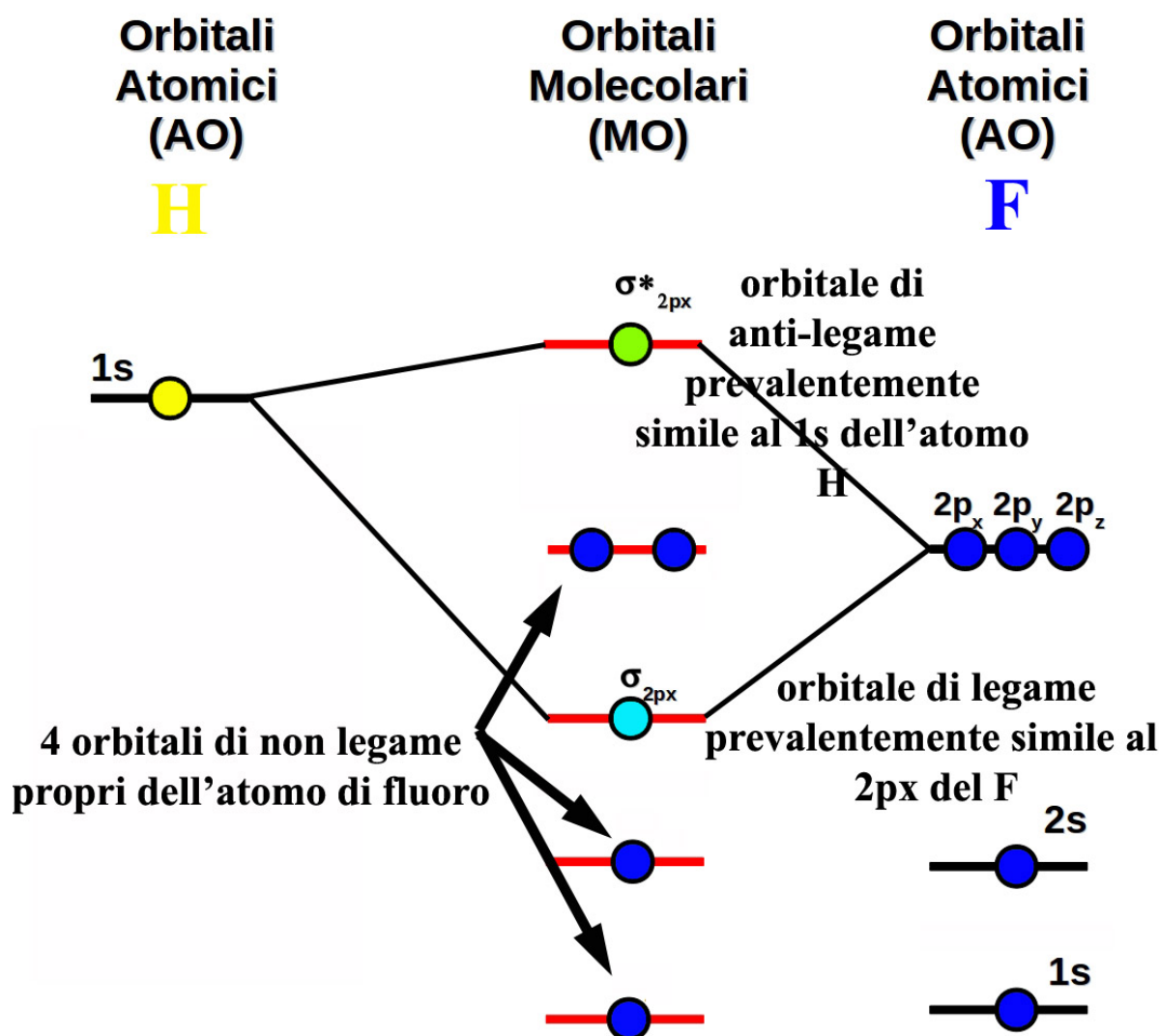


Fig 6.11.8 Diagramma energetico per la molecola binucleare eteropolare HF.

Da notare in Fig. 6.11.8 la presenza nel diagramma di orbitali di non legame. Sono orbitali che, non avendo simmetria idonea ad alcuna combinazione, conservano inalterata la propria energia come il $2p_y$ ed il $2p_z$ del fluoro; oppure anche orbitali, come l' $1s$ ed il $2s$ del F, che pur avendo simmetria opportuna sono troppo distanti energeticamente per sortire una rilevante combinazione con l'orbitale $1s$ dell'idrogeno. Pur non contribuendo al legame gli e^- di questi orbitali rivestono un ruolo essenziale nel determinare la reattività e le caratteristiche spettrali della molecola. Quando la differenza di elettronegatività tra i due eteroatomi è limitata i diagrammi energetici sono simili a quelli delle molecole omonucleari, caratterizzati da forte mescolamento (carattere covalente) e bassa percentuale ionica. La molecola paramagnetica NO, ad esempio, presenta un diagramma energetico formalmente molto simile alle analoghe molecole omonucleari N_2 ed O_2 . In conclusione un'analisi

comparativa delle due fondamentali teorie del legame chimico, *VBT* ed *MOT*, mostra notevoli affinità, ma anche qualche importante differenza. Le affinità nascono dal comune utilizzo delle proprietà di simmetria per la formazione del legame. Alcuni orbitali ad esempio non possono dare luogo a legame perché di simmetria incompatibile (Fig 6.11.9):

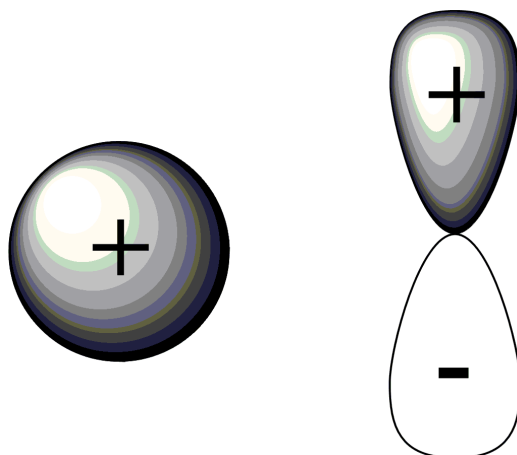


Fig 6.11.9 La sovrapposizione di un orbitale s con un orbitale p fuori dall'asse internucleare è nulla.

L'opportuna simmetria degli orbitali che si combinano (o sovrappongono) è quindi condizione necessaria, ma non sufficiente per la formazione del legame. Un secondo meno stringente requisito è il livello energetico, il mescolamento è tanto più forte quanto più è piccola la differenza di energia tra gli *OA* che si combinano. Orbitali con forti differenze energetiche, tuttavia, danno luogo a combinazioni praticamente nulle anche nel caso in cui tra loro sussista un'opportuna simmetria di legame. Il concetto di sovrapposizione e diverso mescolamento di orbitali a seconda della loro simmetria e della loro energia è in ogni caso comune ad entrambe le teorie. Ciò che manca nella descrizione del *VB* è la visualizzazione degli *OM* di antilegame, la teoria quindi fallisce nell'interpretazione di molecole costrette ad ubicare e^- in orbitali di antilegame del guscio di valenza. Questo perché la teoria del *VB* prevede che dalla sovrapposizione di due *OA* derivi il solo orbitale di legame, mentre la teoria dell'*OM* (correttamente) afferma che il n° di *OM* è uguale a quello degli *OA*, ovvero che da *n* *OA* derivano sempre *n* *OM* (la combinazione non cambia il n° di orbitali totali). In conclusione, la *MOT*, più complessa, propone un modello molecolare molto più completo, capace di interpretare: 1) la delocalizzazione (ogni *OM* si estende, in linea di principio, a tutti gli atomi della molecola); 2) l'esistenza di *OM* di antilegame che, anche se vuoti, svolgono un ruolo fondamentale per interpretare reattività e caratteristiche spettroscopiche delle molecole.

6.12 LEGAME IONICO

Il doppietto di legame tra due atomi di elettronegatività differente è ‘polarizzato’ spostato cioè verso l’atomo più elettronegativo. La asimmetrica distribuzione della nuvola elettronica di legame determina la localizzazione di cariche di segno opposto che causa un’attrazione elettrostatica aggiuntiva tra gli atomi legati. Tra essi si manifesta quindi un legame nel quale coesistono, in percentuale variabile, carattere covalente e carattere ionico (Pauling §6.7). All’aumentare di differenza di elettronegatività la componente ionica aumenta a scapito della componente covalente (di compartecipazione). Definiamo ionico il legame nel quale la componente elettrostatica (ionica) prevale, ma di fatto in ogni legame ionico permane una percentuale covalente dovuta ad una, sia pur minima, compartecipazione di doppietto elettronico tra ioni di opposta carica. Secondo questo modello tra legame covalente e legame ionico non esiste una precisa linea di demarcazione, piuttosto, il progressivo spostamento del doppietto di legame verso l’atomo più elettronegativo, propone il legame ionico come un caso limite di legame covalente polare. Una valutazione empirica permette di attribuire al legame il 50% ionicità quando la differenza di elettronegatività tra i due atomi è circa 1,8. Convenzionalmente si definisce ionico un legame nel quale la differenza di elettronegatività tra i due atomi legati è pari o superiore ad 1,8, un legame quindi cui compete una % di ionicità pari o superiore al 50%.

Secondo un modello semplificato possiamo definire il legame ionico come l’attrazione elettrostatica tra ioni di segno opposto generati dal trasferimento di e^- da atomi più elettropositivi ad atomi più elettronegativi.

Formazione del legame ionico

Analizziamo l’interazione tra ioni di segno opposto in funzione della loro distanza focalizzando la nostra attenzione, per semplificare al massimo il problema, su una singola coppia di ioni. Quando gli ioni sono a grande distanza l’interazione è del tutto assimilabile a quello di una coppia di cariche puntiformi. L’energia potenziale di una carica nel campo elettrostatico creato da un’altra carica di segno opposto è espressa dall’equazione:

$$E_{POT} = -k \cdot e^2 / r . \quad (6.12.1)$$

Assimilare uno ione ad una carica puntiforme è tuttavia un’approssimazione valida solo per distanze relativamente grandi. Quando gli ioni giungono a stretto contatto il modello di interazione tra cariche puntiformi non è più valido, in quanto entrambi gli ioni (anche quello positivo) hanno un mantello elettronico, quindi una superficie esterna negativa. Ciò significa che quando i due ioni giungono a contatto i rispettivi gusci elettronici eserciteranno una mutua repulsione che ovviamente non esisterebbe per cariche puntiformi. L’energia potenziale generata dalla mutua repulsione è esprimibile mediante una equazione del tipo:

$$E_{REP} = B/r^n; \quad (6.12.2)$$

dove B è una costante ed n un numero che può assumere valori che vanno da 5 a 12 a seconda della coppia ionica (n può essere sperimentalmente determinato mediante misure di compressibilità del composto ionico). Il differente peso del fattore esponenziale di r nella (6.12.1) e nella (6.12.2) chiaramente indica che E_{POT} prevale a valori di r grandi, ma viene contrastato e poi soverchiato da E_{REP} per valori di r progressivamente minori. In Fig 6.12.1 è riportata una rappresentazione grafica qualitativa della differente dipendenza dei due termini energetici dalla distanza r tra i due ioni. Nella medesima figura è riportata una terza curva E_{TOT} che è il risultato della somma dei due termini: $E_{TOT} = E_{POT} + E_{REP}$ (6.12.3). E_{TOT} praticamente coincide con E_{POT} per valori di r elevati (E_{REP} del tutto silente), mentre se ne discosta bruscamente per piccole distanze interioniche. La curva E_{TOT} vs r è una curva di Morse (§6.6), caratterizzata da un minimo che rappresenta la distanza di equilibrio tra i due ioni, cioè quella distanza (r_o) alla quale corrisponde un minimo di energia potenziale del sistema. La curva di Fig 6.12.1 mostra che l'avvicinamento progressivo dei due ioni determina inizialmente una forte stabilizzazione energetica (E_{TOT} diminuisce), che bruscamente si inverte per valori inferiori alla distanza di equilibrio r_o , per via della drammatica dipendenza del termine repulsivo E_{REP} dalla distanza.

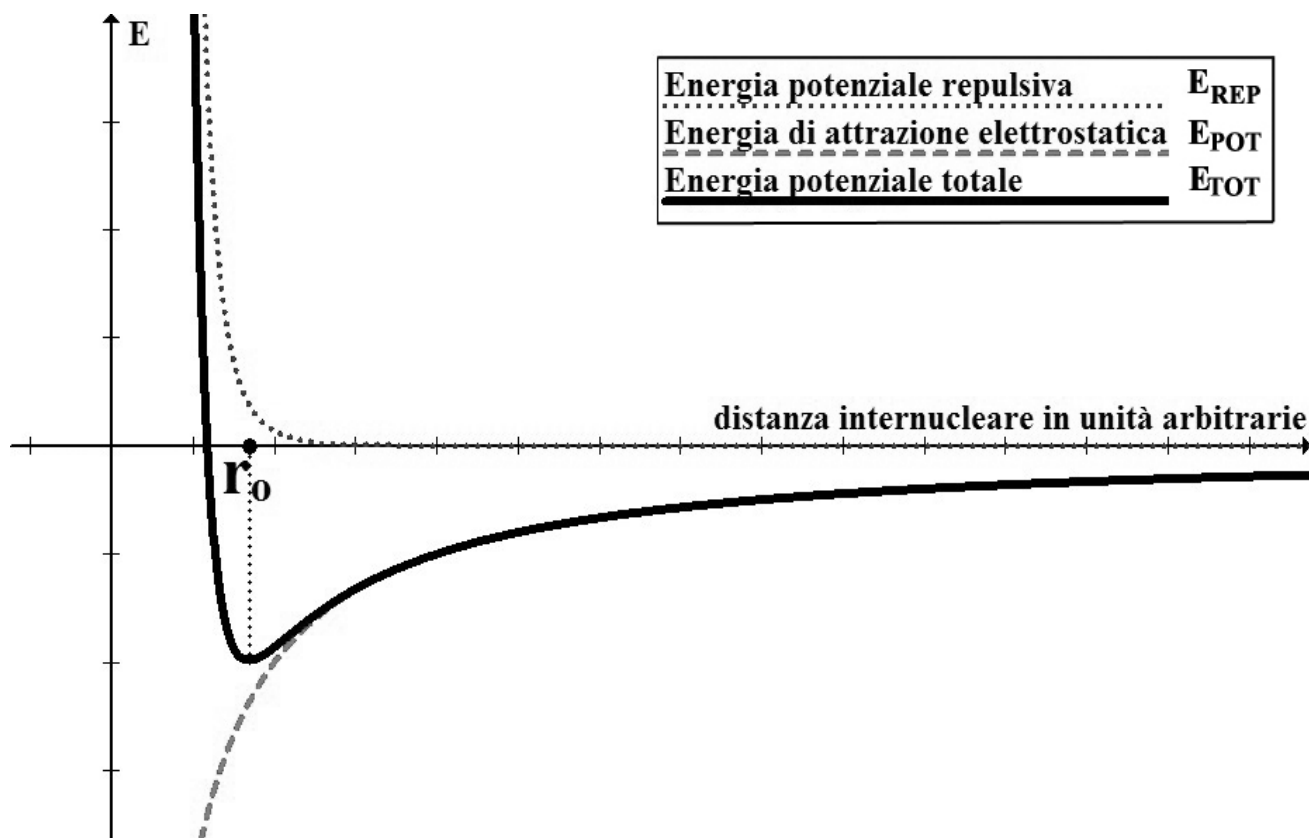
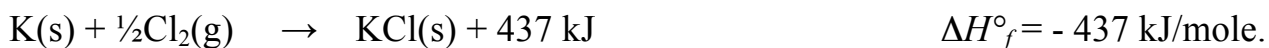


Fig 6.12.1 Energia potenziale di uno ione in funzione della distanza dal suo contro-ione.

Ciclo di Born-Haber

Il processo di formazione di un composto ionico binario a partire dagli elementi costituenti nello stato standard, può essere analizzato compiutamente mediante un ciclo termodinamico noto come **ciclo di Born-Haber**. Esso scompone il processo di formazione in 5 differenti stadi e valuta il loro contributo energetico al processo di formazione. L'entalpia standard di formazione (ΔH_f°) del solido ionico cloruro di potassio corrisponde alla entalpia standard della reazione di formazione di una mole del sale nello stato standard a partire dagli elementi costituenti nello stato standard (§5.6). Indichiamo con K(s) lo stato standard del potassio (metallo solido a 25° ed 1 atm), con Cl₂(g) lo stato standard del cloro (gas biatomico in condizioni standard), e con KCl(s) lo stato standard del cloruro di potassio (solido ionico in condizioni standard), il ΔH_f° sarà definito come:



Il valore negativo del ΔH_f° indica che il processo di formazione è spontaneo essendo il prodotto più stabile dei reagenti. La reazione può essere scomposta in 5 successivi stadi:

- 1 K(s) \rightarrow K(g) $\Delta H_{\text{SUBL}}^\circ = +89 \text{ kJ/mole}$, sublimazione K(s);
- 2 K(g) \rightarrow K⁺(g) $\Delta H_{\text{PI}}^\circ = +418 \text{ kJ/mole}$, ionizzazione di K(g)(§5.8);
- 3 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow$ Cl⁻(g) $\Delta H_{\text{DIS}}^\circ = +122 \text{ kJ/mole}$, mezza dissociazione di Cl₂(g);
- 4 Cl⁻(g) + e⁻ \rightarrow Cl⁻(g) $\Delta H_{\text{AE}}^\circ = -349 \text{ kJ/mole}$, -A.E. Cl(g)(§5.8);
- 5 K⁺(g) + Cl⁻(g) \rightarrow KCl(s) $\Delta H_{\text{RET}}^\circ = -717 \text{ kJ/mole}$, formazione del reticolo ionico.

In altri termini la formazione di 1 mole di KCl(s) comporta, la sublimazione di 1 mole di K(s) (1); la dissociazione di $\frac{1}{2}$ mole di Cl₂(g) (2); la ionizzazione di 1 mole di K(g) (3); la somma di 1e⁻ al Cl(g) (4); l'avvicinamento degli ioni prodotti dalla distanza 'infinita' dello stato gassoso, alla distanza di equilibrio nel reticolo cristallino (5). Essendo l'entalpia una funzione di stato il ΔH_f° del cloruro di potassio deve essere uguale alla somma dei ΔH° dei 5 stadi componenti:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_S^\circ + \Delta H_{\text{DIS}}^\circ + \Delta H_{\text{PI}}^\circ + \Delta H_{\text{AE}}^\circ + \Delta H_{\text{RET}}^\circ ; \qquad (6.12.4)$$

per cui, sostituendo i valori numerici delle singole entalpie, risulta:

$$-437 \text{ kJ} = 89 + 122 + (-418) + (-349) + (-717) \text{ kJ/mole.} \qquad (6.12.5)$$

La (6.12.4) è l'equazione che sintetizza il ciclo di Born-Haber. Essa permette di calcolare teoricamente il ΔH° di uno qualsiasi dei 6 termini dell'equazione, qualora siano noti i rimanenti 5. Storicamente l'equazione è stata più volte utilizzata per il calcolo delle affinità elettroniche che sono difficili da determinare sperimentalmente.

L'analisi dei singoli processi mostra che il ciclo è composto da **3 stadi endotermici** (ΔH° positivo) rispettivamente dovuti alla sublimazione, alla dissociazione di $\text{Cl}_2(\text{g})$ ed alla ionizzazione del $\text{K}(\text{g})$, **2 esotermici** (ΔH° negativo) dovuti all'affinità elettronica del Cl (la più alta) ed alla energia di formazione del reticolo ionico. Quest'ultima in particolare è il fattore più importante ('driving force') nel determinare la spontaneità del processo di formazione del cloruro di potassio (ΔH°_f negativo). Ciò significa che il motivo per cui il $\text{KCl}_{(\text{s})}$ si forma è **la grande stabilizzazione conseguente le interazioni elettrostatiche che si esercitano all'interno del reticolo tra ioni di segno opposto**. E' istruttivo seguire il bilancio energetico dei cicli termodinamici mediante appositi diagrammi che permettono l'immediata visualizzazione del contributo energetico di ogni singolo stadio al processo globale (Fig 6.12.2).

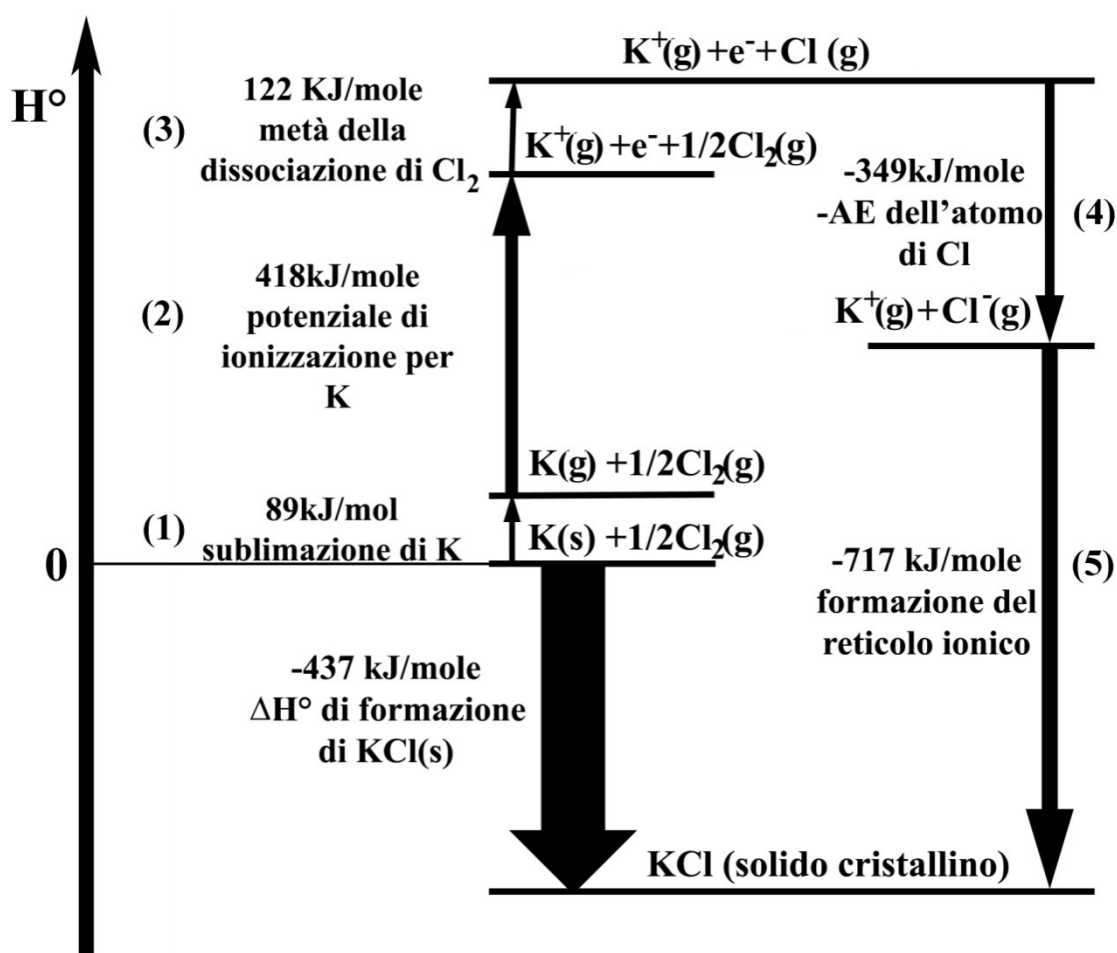


Fig 6.12.2 Ciclo di Born-Haber.

Bisogna tener presente che nel processo di avvicinamento degli ioni che vanno a 'costruire' il reticolo, entrano in gioco interazioni attrattive tra cariche di segno opposto, ma anche repulsive tra ioni dello stesso segno. La maggiore stabilità

competerà alla geometria che minimizza le repulsioni e massimizza le attrazioni, ovvero a disposizioni che tendono a mettere a diretto contatto cariche di segno opposto confinando quelle dello stesso segno il più possibile lontano.

Un esempio di questa ‘strategia’ di disposizione geometrica lo possiamo vedere nella **cella elementare** del cloruro di potassio (KCl), Fig 6.12.3. La cella elementare di un cristallo è la più piccola parte del cristallo che ci permette di desumere, in maniera non equivoca, l’intera struttura dell’edificio cristallino. Naturalmente il cristallo è la successione di n celle elementari lungo le tre coordinate spaziali. Il reticolo rappresentato in Fig 6.12.3 è definito **cubico a facce centrate**, è infatti facile ravvisare nella cella elementare la struttura cubica realizzata da ioni che occupano il centro di ognuna delle 6 facce.

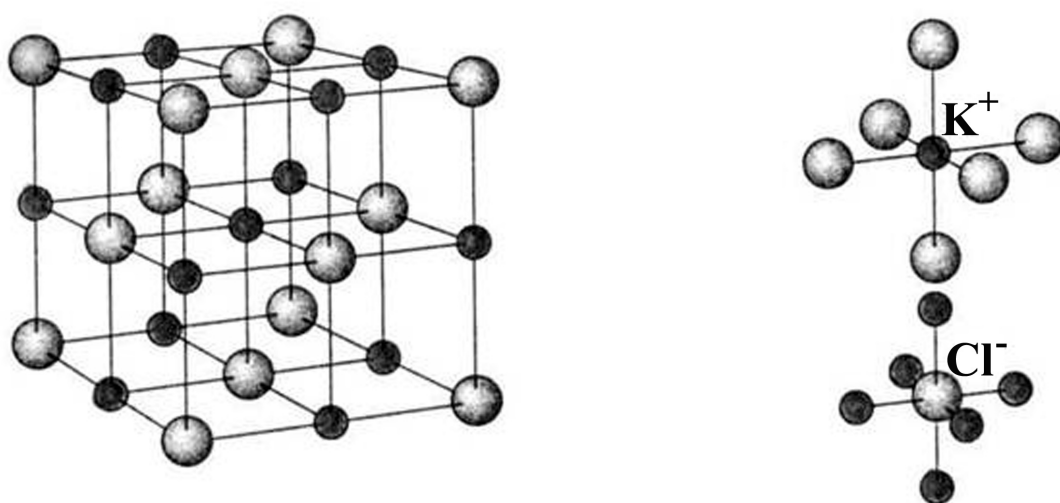
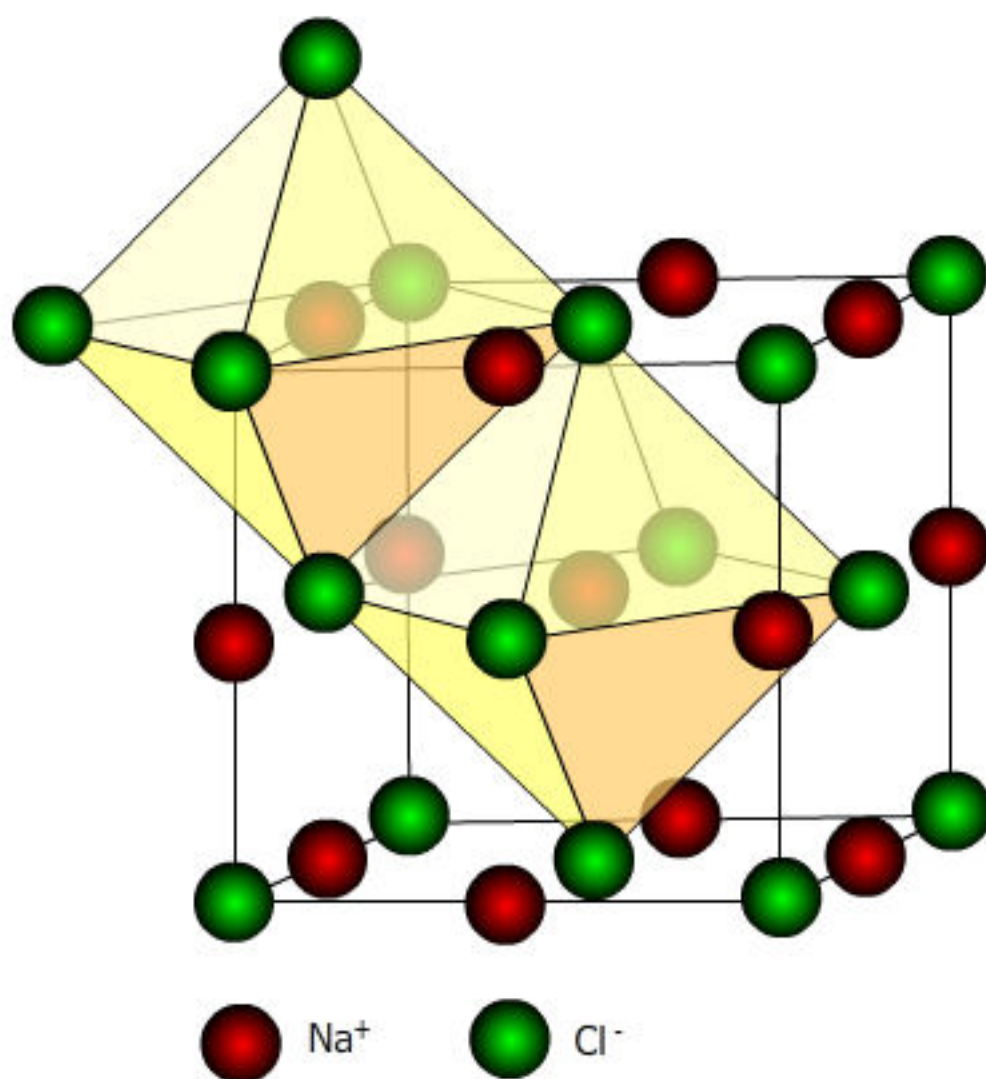
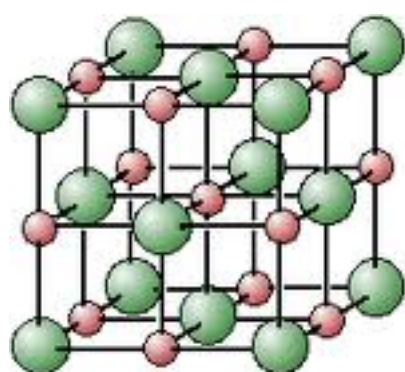


Fig 6.12.3 Cella elementare di KCl ed intorni ottaedrici degli ioni.





Partendo dal centro della cella (posto in corrispondenza di uno ione K^+ , ma che potrebbe essere alternativamente localizzato su uno ione Cl^- con il medesimo risultato geometrico), vediamo che gli ioni più vicini sono i 6 Cl^- sistemati al centro delle facce del cubo. Se indichiamo con r_o la distanza centro del cubo-centro della faccia l'attrazione elettrostatica tra il catione ed ognuno dei 6 anioni sarà uguale a ke^2/r_o^2 , per una energia potenziale stabilizzante complessiva pari a $-6 ke^2/r_o$.

In ordine progressivo di distanza dal centro troviamo 12 K^+ sistemati al centro degli spigoli del cubo ad una distanza $\sqrt{2} r_o$, quindi 8 Cl^- ai vertici del cubo ad una distanza ad una distanza $\sqrt{3} r_o$. La successiva interazione elettrostatica in ordine di distanza crescente, deve essere cercata fuori dalla cella elementare, riguarda gli ioni K^+ posti al centro delle 6 celle adiacenti quella in esame ad una distanza di $2r_o$. Naturalmente le interazioni elettrostatiche diminuiscono progressivamente all'aumentare delle distanze, sino a diventare del tutto trascurabili. La sommatoria dei singoli contributi elettrostatici estesa ad una mole (N) di cristallo, ci permette di calcolare per via teorica l'energia reticolare (ΔH°_{RET}) molare del cristallo:

$$\Delta H^\circ_{RET} = -6 ke^2 N / r_o + 12 ke^2 N / (r_o \cdot \sqrt{2}) - 8 ke^2 N / (r_o \cdot \sqrt{3}) + 6 ke^2 N / 2r_o + \dots ;$$

mettendo in evidenza $-ke^2 N / r_o$

$$\Delta H^\circ_{RET} = -ke^2 N / r_o (6 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/2 + \dots). \quad (6.12.6)$$

I termini in parentesi costituiscono una ben nota serie matematica convergente il cui valore numerico può essere esplicitato con il desiderato livello di approssimazione. Limitandoci alle prime 4 cifre significative il valore numerico della serie è 1,747..... Tale numero, comunemente denominato **costante di Madelung** per reticoli tridimensionali, viene indicato con la lettera **A**. La (6.12.6) diventa pertanto:

$$\Delta H^\circ_{RET} = A \cdot (-ke^2 N / r_o); \quad (6.12.7)$$

$$\text{con } -ke^2 N \text{ costante} = -1390 \text{ kJ} \cdot \text{\AA} / \text{mol} \Rightarrow \Delta H^\circ_{RET} = - \frac{(1390 \times 1,747)}{r_o} \text{ kJ} \cdot \text{\AA}; \quad (6.12.8)$$

la (6.12.8), nota che sia la distanza di coppia ionica r_o , permette di calcolare l'entalpia reticolare molare standard di qualsiasi reticolo cristallino ionico cubico a facce centrate.

Per KCl dati diffrattometrici indicano una distanza di legame di 3,14 Å, possiamo quindi calcolare un ΔH°_{RET} pari a $(1390 \times 1,747)/3,14 = -773 \text{ kJ/mol}$. Per NaCl, che ha la medesima geometria di cella, ma una distanza di legame più corta (2,81 Å) abbiamo: $\Delta H^\circ_{RET} = (1390 \times 1,747)/2,81 = -864 \text{ kJ/mol}$. E' evidente che, essendo la costante di Madelung maggiore di uno, il ΔH°_{RET} calcolato mediante la (6.12.8) è minore (per via del segno negativo) di quello calcolabile mediante la (6.12.7) sulla base di interazioni di una mole di coppie catione-anione (coppie ioniche) isolate. Ad

esempio per l'ipotetico cristallo di **coppie ioniche** di KCl l'energia potenziale di stabilizzazione sarebbe: $1390/3,14 = - 443 \text{ kJ/mol}$, invece delle -773 kJ/mol calcolabili utilizzando il fattore moltiplicativo della costante di Madelung (1,747). In altri termini ogni singolo ione, estendendo le interazioni elettrostatiche ad un gran numero di ioni circostanti, ha la possibilità di formare legami complessivamente più forti e quindi strutture più stabili. I valori più attendibili di energia reticolare provengono invero da risultati termochimici sperimentali inseriti in equazioni del ciclo di Born-Haber nelle quali l'energia reticolare costituisce l'unico termine incognito. I valori teorici ottenuti mediante la (6.12.7) sono, rispetto ad essi, di circa il 15% maggiori (in valore assoluto). Questo essenzialmente dipende dal fatto che il nostro calcolo non ha tenuto conto del termine repulsivo ($E_{\text{REP}} = B/r^n$) dovuto alle nuvole elettroniche (6.12.2). Risultati molto più vicini ai valori sperimentali possono essere ottenuti inserendo nella (6.12.7) correzioni dovute alla repulsione elettronica.

La geometria cubica a facce centrate del KCl è adottata da un gran numero di composti ionici con rapporto catione: anione di 1 a 1, tra questi NaCl e tutti gli alogenuri dei metalli alcalini. Anche i metalli alcalino terrosi danno luogo ad analoghe strutture con anioni bivalenti come negli ossidi ionici MO e nei solfati MSO_4 , (M = Metallo bivalente). Le considerazioni geometriche ed il valore della costante di Madelung per tutti questi composti ionici sono analoghe a quelle riportate per KCl. La energia di interazione elettrostatica è ovviamente strettamente dipendente, oltre che dal raggio ionico, anche dalla **valenza ionica***. La (6.12.7) per ioni polivalenti deve essere scritta come: $\Delta H_{\text{RET}}^\circ = A \cdot (-ke^2 z_1 z_2 N / r_0)$ con z_1 e z_2 valore assoluto delle cariche rispettivamente del catione e dell'anione. Il valore di 1390 calcolato per il termine $-ke^2 N$ di ioni univalenti deve pertanto essere moltiplicato per 4 per ioni bivalenti e per 6 per un solido ionico come Ca_3PO_4 costituito da ioni bi e trivalenti. A questi reticoli è di conseguenza associata una grande stabilità che si traduce anche in grande solidità meccanica. Non è un caso che la natura abbia selezionato il trifosfato di calcio per realizzare lo scheletro dei mammiferi ed il carbonato di calcio per i gusci di molti invertebrati.

Valori opportunamente modificati di costante di Madelung debbono essere impiegati per calcolare l'energia reticolare di cristalli ionici di geometria differente dalla cubica a facce centrate e con rapporto catione/anione differente da 1.

** La carica degli ioni è spesso denominata 'valenza ionica'. A valenza ionica 1 corrispondono cationi monovalenti come Na^+ , Li^+ , K^+ , ed anioni quali Cl^- , Br^- , I^- , a valenza ionica 2 cationi bivalenti come Ca^{2+} , Mg^{2+} ed anioni quali O^{2-} , SO_4^{2-} , a valenza ionica 3 cationi trivalenti come Al^{3+} , e Ga^{3+} , ed anioni quali PO_4^{3-} ed AsO_4^{3-} ecc..*

6.13 LEGAME METALLICO

Il legame metallico tiene coesi i metalli cioè gli elementi più elettropositivi. Esso è alla base delle caratteristiche connotazioni fisiche dei metalli ed in particolare della duttilità (capacità di essere tirati in fili), malleabilità (capacità di essere plasmati in fogli), tenacità (capacità di un materiale di assorbire l'energia di una sollecitazione meccanica trasformandola in deformazione), conducibilità elettrica, conducibilità termica e lucentezza. Un modello estremamente semplificato, attribuisce il legame ad elettroni del guscio esterno, molto mobili (gli e^- di valenza), delocalizzati su tutti gli atomi del metallo ("il mare di elettroni"). Un secondo modello, più rigoroso, deriva dalla applicazione della *MOT* ai sistemi policentrici ottenuti dall'impaccamento molto compatto degli atomi metallici. Esso interpreta il legame sulla base di innumerevoli *OM* di energie contigue ("modello a bande") che si estendono su tutto il materiale. Caratteristica comune di entrambi i modelli è la **estrema delocalizzazione** e **manca di direzionalità** del legame metallico; gli e^- seguono gli spostamenti dei nuclei ripristinando immediatamente la configurazione più adatta ad assicurare il massimo legame nel nuovo deformato assetto. Questa caratteristica è alla base delle proprietà meccaniche dei metalli (duttilità, malleabilità e tenacità). Per questo i metalli, a seguito di sollecitazioni anche violente, si deformano senza lacerarsi o spezzarsi. La delocalizzazione elettronica determina un indebolimento del legame tra coppie di atomi, ma non per questo indebolisce la forza del legame complessivo che in genere risulta molto elevata. Il legame, invece di essere concentrato tra coppie di atomi (come il covalente), è distribuito, frammentato ma complessivamente non indebolito, su tutto l'assemblamento atomico. Di conseguenza, le temperature di fusione e di ebollizione dei metalli, risultano spesso molto alte. Fanno eccezione alcuni metalli con un basso numero di e^- di valenza; i metalli alcalini, per esempio, sono "teneri" con basse temperature di fusione. Il metallo Hg con 2 e^- di valenza è l'unico metallo liquido in condizioni standard.

Struttura cristallina dei metalli

La struttura cristallina dei metalli è molto semplice: l'assenza di direzionalità nel legame determina che il ruolo determinante nel processo di impaccamento sia svolto dalla compattezza. Gli atomi si comportano come sfere di dimensioni identiche che si addensano in strutture quanto più possibile compatte (questa è la causa ultima dell'alta densità dei metalli). Un buon modello è costituito da arance (o mele) sul bancone del fruttivendolo. Esse possono dare luogo a due tipi di disposizione (impacchettamento). Il primo corrisponde alla struttura **esagonale compatta (hcp)** e comporta l'alternanza di due piani 'sfalsati' secondo la sequenza a,b,a,b,a,b, ecc.: nel piano a, come nel piano b si ravvisano strutture esagonali realizzate da sei sfere a diretto contatto con una sfera centrale (è l'unica disposizione compatta possibile nel piano per sfere di raggio uguale). Il secondo piano con il medesimo disegno, si impila

sopra il primo in modo da collocare il centro delle sfere in corrispondenza dei 'vuoti' del piano di sotto. Il terzo piano presenta le sfere collocate sulla verticale di quelle del primo, e quindi su vuoti del secondo (Fig 6.13.1).

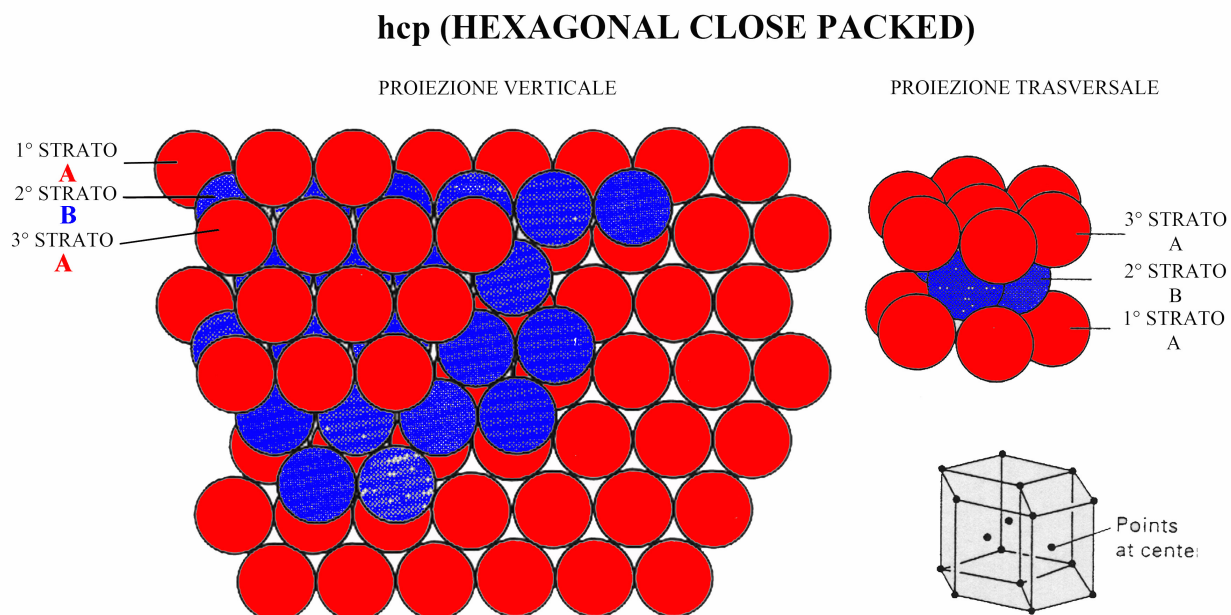


Fig 6.13.1 Rappresentazioni dell'impaccamento esagonale compatto.

Il secondo tipo di impacchettamento è definito **cubico compatto (ccp)**; è simile al primo in quanto in ogni piano si ripete la solita struttura esagonale con 6 sfere a contatto della centrale. Anche il secondo strato è costruito in modo analogo a quello del hcp con le sfere al centro di vuoti sottostanti; il terzo piano invece viene impilato su spazi vuoti sia del primo che del secondo strato (di fatto ogni strato ricopre solo la metà dei vuoti del piano sottostante). Il quarto strato poi ripete il primo realizzando una sequenza tipo a,b,c,a,b,c,a,b,c ecc. Il n° di coordinazione di ogni atomo in queste strutture compatte è 12; questo significa che ogni atomo è a diretto contatto con 12 altri atomi: 6 della struttura esagonale del piano, 3 del piano di sopra e 3 del piano di sotto, Fig. 6.13.2. Le proprietà dei due reticoli sono analoghe a causa della similarità delle due strutture compatte entrambe caratterizzate dall'occupazione dello spazio pari al 74%.

Per alcuni metalli la configurazione elettronica è tale da rendere alcune strutture meno compatte più stabili delle strutture compatte.

Una struttura alternativa alle compatte per questi metalli è la cubica a corpo centrato (**bcc**) con l'atomo al centro di un cubo i cui vertici sono occupati da altri atomi per un n° di coordinazione 8, con un occupazione dello spazio pari al 68% (Fig 6.13.3).

Una struttura ancora meno compatta è la cubica semplice (detta anche primitiva) nella quale l'atomo centrale del cubo viene a mancare dando luogo ad un n° di coordinazione 6 (occupazione dello spazio del 65%).

ccp (cubic-close packed) o fcc (face-centered cubic)

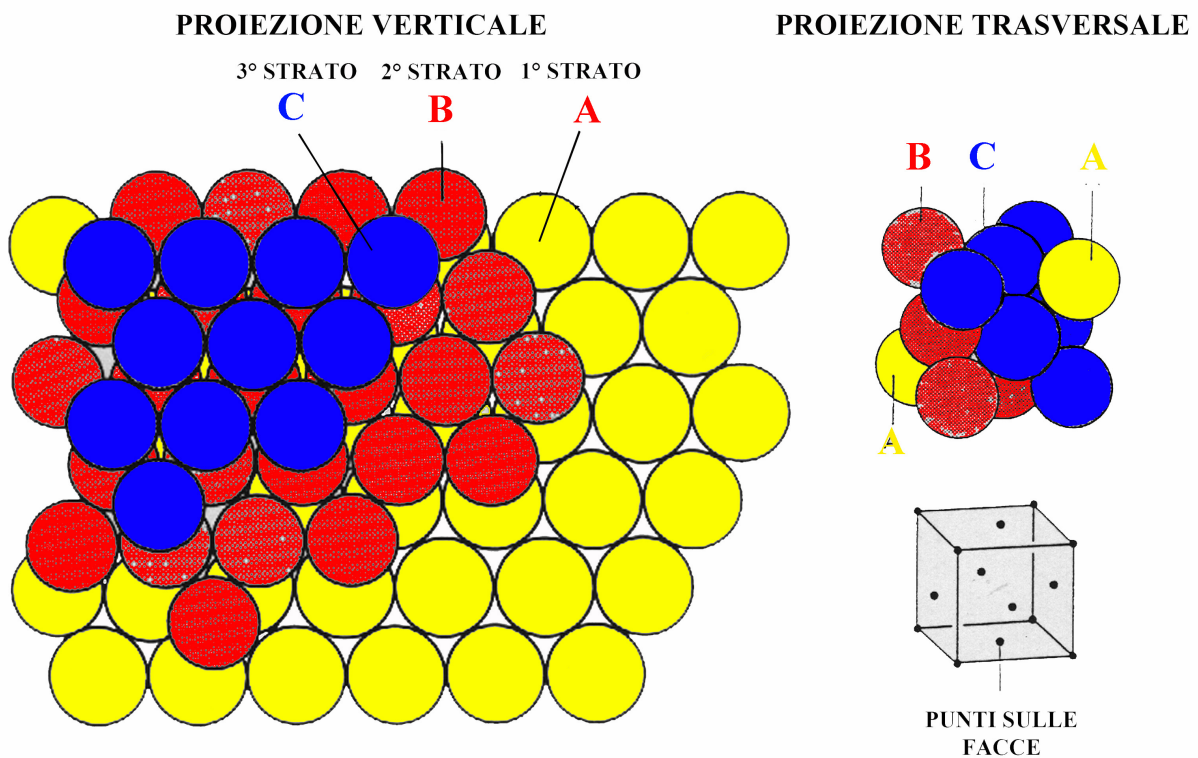


Fig 6.13.2 Rappresentazioni dell'impaccamento cubico compatto.

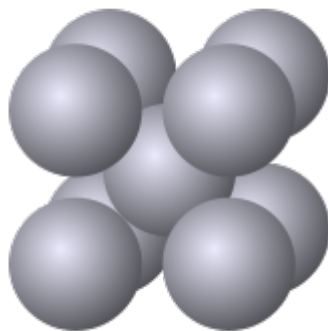


Fig 6.13.3 Rappresentazione dell'impaccamento cubico a corpo centrato (body-centered cubic, bcc) per alcuni metalli (Fe, Cr, Mo Ba).

Modello a bande del legame metallico

La teoria dell'orbitale molecolare (*OM*) è stata un valido supporto per un'interpretazione più accurata delle proprietà dei metalli, ed in particolare della conducibilità. Secondo questa teoria l'avvicinamento degli atomi nel processo di formazione di una molecola determina la trasformazione (per 'combinazione lineare') di *OA* (orbitali atomici monocentrici) in *OM*, orbitali molecolari che si estendono, in linea di principio, su tutti gli atomi della molecola. La regola fondamentale della combinazione dice che *N* orbitali atomici generano, in totale, *N* orbitali molecolari, *N*/2 di legame ed *N*/2 di antilegame. Ad esempio la formazione di una molecola di H_2 a partire da 2 atomi di H comporta la trasformazione di 2 *OA* (1s) in 2 *OM*, uno dei quali di legame (σ_s), l'altro di antilegame (σ_s^*). I 2 e^- di legame vanno ovviamente ad occupare l'*OM* σ_s più stabile con conseguente formazione di legame tra i 2 atomi. Il legame quando le molecole sono separate riguarda solo i due atomi della molecola. Ma cosa succederebbe se costringessimo le varie molecole di H_2 ad avvicinarsi le une alle altre al punto che la distanza tra atomi della stessa molecola sia dello stesso ordine di grandezza della distanza tra atomi di molecole differenti? Ogni atomo comincerebbe a mescolare i propri *OA* non solo con l'atomo direttamente legato, ma anche con tutti gli altri a distanza prossima a quella di legame. L'effetto di queste nuove interazioni sarebbe quello di indebolire il legame all'interno della molecola e al tempo stesso di crearne nuovi tra atomi di molecole differenti sempre più forti man mano che la distanza tra le molecole diminuisce. Il diagramma energetico della trasformazione di *OA* in *OM*, viene fortemente modificato dal progressivo avvicinamento delle molecole. Il singolo livello energetico dell'*OM* di legame σ_s della molecola isolata, si trasforma in una banda ovvero in un gran numero di livelli energetici contigui (banda di valenza). La medesima cosa accade per l'*OM* di antilegame che si trasforma in una seconda banda con baricentro energetico più alto della prima (banda di conduzione). I nuovi *OM* di legame non saranno bicentrici come quelli delle molecole isolate, ma policentrici, di conseguenza gli e^- risulteranno delocalizzati su una vasta area. Il progressivo avvicinamento delle molecole di H_2 causa da un lato separazioni sempre più larghe all'interno delle singole bande dall'altro avvicinamento dei baricentri energetici sino a determinare il congiungimento delle due bande in una unica semiriempita di e^- adatta pertanto alla conduzione di corrente (conduttori metallici Fig 6.14.4). In termini di legame l'avvicinamento indebolisce il legame 'di coppia' H—H per favorire quello 'di gruppo', trasforma cioè il legame covalente in legame metallico. L'idrogeno a pressioni di 10^6 - 10^7 atm ed alla temperatura di 14 K (come sul pianeta Giove o Saturno) per effetto della compressione gravitazionale si trasforma in metallo. Il percorso inverso è seguito dal Li metallico, che si trasforma ad alte temperature in gas, dando luogo a molecole Li_2 . Analogamente lo iodio dà luogo ad alte pressioni e basse temperature ad un solido con carattere metallico, a basse pressioni ed alte temperature a molecole separate di I_2 gassoso. In conclusione gli alti numeri di coordinazione e la stretta vicinanza degli atomi nelle strutture cristalline dei metalli

favoriscono la creazione di orbitali molecolari policentrici molto estesi che vanno a collocarsi all'interno di 2 bande energetiche. Quella di valenza (legame) ospita la maggior parte degli e^- ; quella di conduzione (antilegame), in teoria vuota, risulta in parte sovrapposta o quantomeno congiunta a quella di valenza con la sua estremità più bassa. Ciò permette agli e^- di trasferirsi agevolmente nella banda di conduzione, all'interno della quale la quasi totale assenza di vincoli assicura una grande libertà di movimento.

Conduttori semiconduttori isolanti:

La tecnologia moderna fa un enorme utilizzo delle differenti capacità di condurre la corrente (conducibilità) manifestata dai diversi materiali (basti citare, fra tanti campi di applicazione, l'informatica e la risonanza magnetica). Sulla base della differente resistenza offerta al fluire degli e^- (la conducibilità è il reciproco della resistenza), un materiale può essere catalogato come:

-Isolante se non conduce la corrente elettrica;

-Conduttore metallico se conduce, ma la conduzione diminuisce per un incremento di temperatura;

-Semiconduttore se conduce poco, ma la conduzione è incrementata da un aumento di temperatura;

-Superconduttore se non offre alcuna resistenza al passaggio della corrente elettrica.

Un materiale isolante presenta una grande differenza tra un livello energetico completamente riempito da e^- (banda di valenza), ed un livello energetico immediatamente più alto vuoto di e^- (banda di conduzione). Un conduttore presenta sovrapposizione tra banda di valenza e banda di conduzione. Gli e^- possono quindi facilmente raggiungere la banda di conduzione, ovvero una condizione nella quale hanno una enorme libertà di movimento. Un semiconduttore è caratterizzato dal fatto che le due bande sono separate da una piccola differenza di energia. Basta una piccola sollecitazione per permettere agli e^- di raggiungere la banda di conduzione e conferire al materiale la capacità di condurre la corrente (Fig 6.13.4). Un aumento di temperatura è spesso sufficiente ad operare la promozione di e^- nella banda di conduzione, per questo la conducibilità dei semiconduttori aumenta con la temperatura. Viceversa nei conduttori la temperatura esercita un effetto opposto, perché incrementa la componente disordinata del moto elettronico a scapito del movimento ordinato promosso dal campo elettrico (l'unico in grado di assicurare passaggio di corrente!).

Un classico isolante è il diamante nel quale tutti gli e^- occupano una banda di valenza nettamente separata dalla banda di conduzione. Il Si dà luogo ad una struttura cristallina simile al diamante, nella quale però le due bande sono separate da un quantità di energia nettamente inferiore. E' un classico semiconduttore la cui conducibilità può essere grandemente incrementata mediante opportuno 'drogaggio'. Il drogaggio consiste nell'aggiungere piccole quantità di un elemento contiguo al Si nella Tabella Periodica, quale P oppure Al. Il primo avendo 5 e^- nel guscio di

valenza (uno in più rispetto al Si) apporta nella struttura del cristallo all'interno della quale viene inserito un eccesso di e^- che vanno ad occupare un livello energetico più alto della banda di valenza. Da questo essi possono agevolmente trasferirsi nella banda di conduzione incrementando grandemente la conducibilità del cristallo drogato. In modo analogo l'introduzione nel cristallo di atomi di Al determina la formazione di buche elettroniche nella banda di valenza. Esattamente come gli e^- (ma in senso inverso) le buche possono muoversi sotto l'effetto del campo elettrico determinando passaggio di corrente.

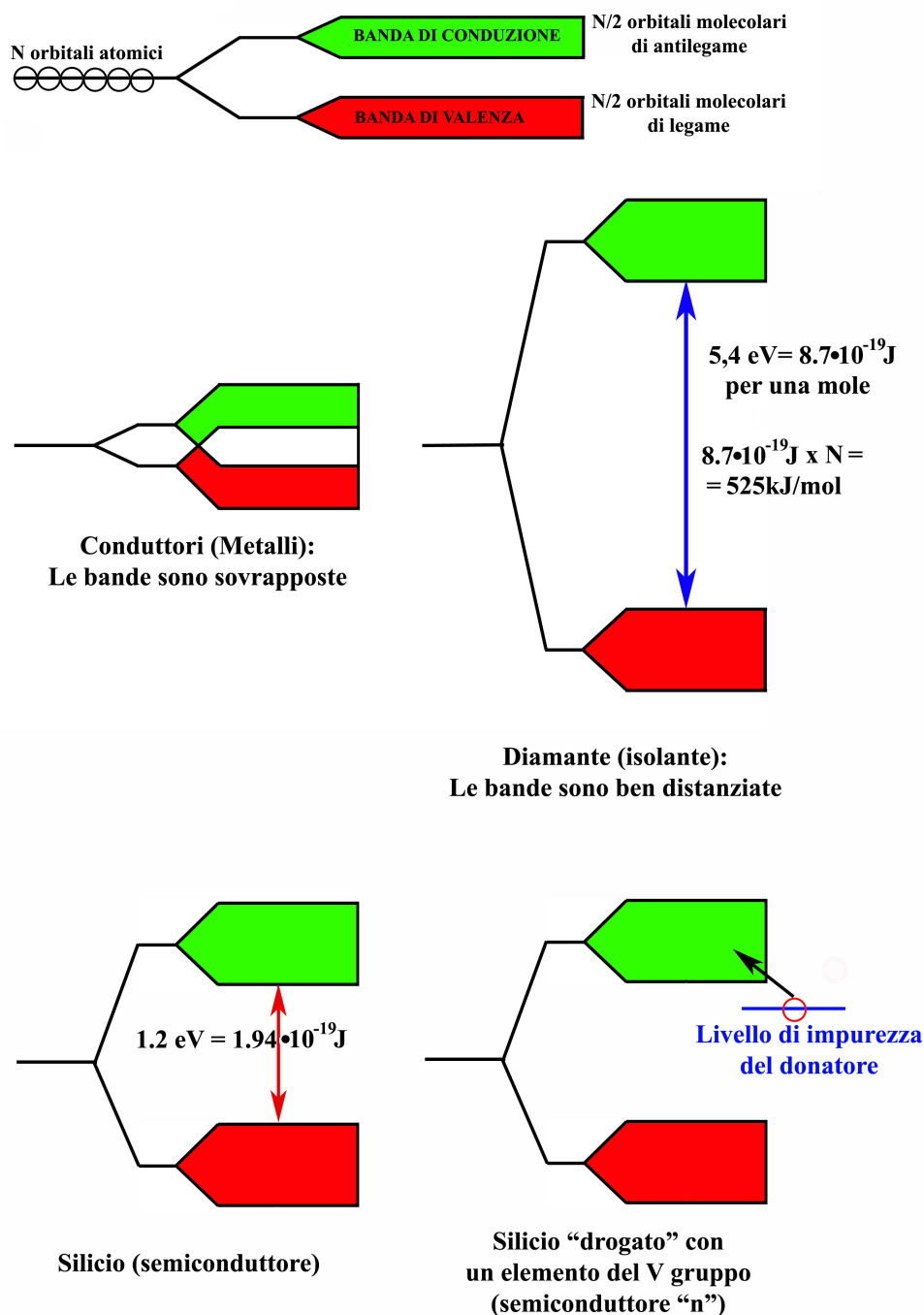


Fig 6.13.4 Diagrammi energetici a bande per solidi conduttori, isolanti e semiconduttori.

Lettura: Metalli e Leghe

Una **lega** è una combinazione, in soluzione o in miscela, di due o più elementi, almeno uno dei quali metallo. Il materiale risultante da queste combinazioni ha proprietà metalliche differenti da quelle dei relativi componenti. L'uomo ha imparato a produrre leghe sin da tempi preistorici e la scoperta di alcune di esse ha svolto e continua a svolgere un ruolo fondamentale nella nostra storia. Basti pensare al bronzo (rame e stagno) all'ottone e più recentemente agli acciai. I primi acciai erano semplici leghe di ferro e carbonio (non oltre il 2,5%), dotati di sorprendenti caratteristiche fisiche. Tali leghe infatti assumono una resistenza meccanica di gran lunga superiore a quella del Fe. L'acciaio è stato insostituibile protagonista della prima Rivoluzione industriale, fondamentale componente di motori e macchine. Il suo utilizzo tuttavia non è stato esente da errori che hanno assunto a volte connotazioni tragiche. Un drammatico esempio è l'affondamento del Titanic, un transatlantico che i costruttori avevano definito inaffondabile. Il suo scafo d'acciaio era certamente dotato di grande resistenza, ma pagava ad essa il prezzo di una ridotta **tenacità** (tenacità è la proprietà di un materiale di assorbire l'energia di un urto trasformandola in una deformazione della propria struttura). Una maggiore tenacità dello scafo, ulteriormente irrigidito dalla temperatura polare, avrebbe certamente ridotto le dimensioni dello squarcio causato dall'impatto con l'iceberg e probabilmente evitato l'affondamento. Quello del Titanic è stato certamente il più noto, ma non il solo drammatico effetto dei primi tentativi di utilizzo dell'acciaio nella produzione di scafi e carlinghe di aerei. Certamente alla rigidità ed alla scarsa tenacità di questa lega sono da attribuire molti meno noti naufragi oltre che numerosi incidenti di volo causati dall'impatto di aerei contro stormi di uccelli di grandi dimensioni che spesso nidificano in prossimità di aeroporti. Il motivo della diminuita tenacità delle leghe di acciaio risiede negli atomi di carbonio dispersi all'interno del ferro capaci di formare con il ferro legami covalenti molto forti, che tuttavia, al contrario dei legami metallici, sono fortemente direzionali. Questo rende il reticolo della lega molto resistente, ma rigido ed esposto a fratture. La tecnologia ha, tuttavia, successivamente risolto il problema della tenacità dell'acciaio grazie al 'drogaggio' del materiale con piccole quantità di un terzo componente metallico (manganese e cromo sono particolarmente efficienti nell'incrementare la tenacità degli acciai moderni). Il drogaggio può modificare in modo sorprendente le qualità di una lega; questo processo, oltre che in elettronica, è stato al centro della recente evoluzione dell'industria meccanica, soprattutto di quella bellica. Un esempio particolarmente illuminante è fornito dalla storia della Berta il famigerato cannone tedesco prodotto con acciaio della ditta Krupp durante la I Guerra mondiale, capace di lanciare granate di mezza tonnellata a 10km di distanza. Questi lanci richiedevano enormi quantitativi di polvere da sparo, la cui esplosione provocava, sollecitazioni meccaniche ed innalzamenti termici tali da deformare il fusto di acciaio al punto da rendere il cannone inservibile dopo pochi giorni di utilizzo. Le acciaierie Krupp trovarono il rimedio per l'inconveniente drogando l'acciaio con Mo, un metallo della II serie di Transizione, i cui atomi sono notevolmente più grossi e pesanti del Fe (I

serie dei metalli di Transizione). Questi grossi atomi ingabbiano quelli di ferro e li ancorano in modo tale da ostacolare fortemente il movimento susseguente gli improvvisi innalzamenti termici e la spinta propulsiva. Inoltre il maggior numero di elettroni consente agli atomi di Mo di disperdere con maggior efficacia il calore. I cannoni Berta di II generazione, possedevano grazie al Mo una resistenza enormemente maggiore. Il potere del Mo di conferire all'acciaio poteri 'magici' sembra fosse già conosciuto da uno spadaio giapponese del 1400 capace di forgiare spade dal filo indistruttibile. L'accorgimento tecnologico, troppo avanzato per il tempo, fu, dopo la morte dello spadaio, dimenticato e dovette attendere oltre 500 anni per essere riscoperto dall'industria bellica tedesca. Con gli anni si è accertato che ancor meglio del molibdeno funziona il tungsteno (W) i cui atomi, più grossi e ricchi di elettroni, sono ancora più efficienti nell'ingabbiare gli atomi di Fe vicini e nel disperdere il calore. Così nascono gli acciai al tungsteno oggi largamente utilizzati per trapani, taglierini, seghetti, coltelli ed altri utensili per i quali si richiede grande resistenza e potere di penetrazione. La fondamentale importanza del drogaggio dei metalli per la tecnologia dei transistor è descritta in § 6.13; per completare la nostra sommaria analisi del fenomeno vogliamo ricordare le variazioni di proprietà chimiche, in particolare la resistenza all'ossidazione, conseguente un opportuno drogaggio. Metalli quali Cr e Al proteggono grazie a pellicole protettive di ossido, mentre metalli a potenziale redox più negativo preservano grazie ad ossidazione preferenziale (anodo sacrificale di Zn, Cap 8).

*Le leghe sono materiali che hanno scritto e continuano a scrivere la storia degli uomini. La qualità delle leghe, ed in generale dei materiali, è in stretta relazione al progresso scientifico, tecnologico ed economico di un popolo. Il ferro, il bronzo, l'oro, l'acciaio hanno segnato le sorti di civiltà nel passato così come oggi lo fanno gli acciai, i transistor, le plastiche e i materiali nanotecnologici. Quando gli atomi hanno dimensioni ed elettronegatività molto simili i metalli formano **soluzioni solide disordinate** caratterizzate da distribuzioni perfettamente omogenee; se dimensioni ed elettronegatività sono differenti i metalli tendono a dare origine a **soluzioni solide ordinate** caratterizzate da rapporti atomici specifici di determinate fasce di composizione percentuale; se l'elettronegatività è molto differente vengono a formarsi **composti intermetallici** miscele con un unico ben preciso rapporto atomico (come i composti chimici); se infine gli atomi dei due metalli si attraggono con forza molto diversa si forma una **lega eutettica** caratterizzata da alternanza di cristalli diversi (mancanza di solubilità allo stato solido).*

Composizione di alcune leghe di uso comune:

Ottone	95-60% Cu; 5-40% Zn
Bronzo	90% Cu; 10% Sn
Acciaio a bassa lega	98,6% Fe; 1% Mn; O, 4% C
Acciaio inox	72,8 %Fe; 17,0 % Cr; 7,1%Ni; circa 1%di Al ed Mn
Ag sterling	92,5% Ag; 7;5% Cu
Oro 18K (oro giallo)	75% Au; 25% Ag

L'oro forma con mercurio una lega liquida (amalgama) che può essere utilizzata per dorare oggetti. Dopo la spalmatura la vaporizzazione del mercurio mediante riscaldamento a fiamma lascia una sottile patina d'oro come ricopertura. Con questa tecnica circa 150 anni addietro veniva dorata a Pietroburgo la splendida cupola di Sant'Isacco. Le lamiere di rame della cupola vennero ricoperte da uno strato di amalgama d'oro liquida. L'evaporazione a fiamma del mercurio per la fissazione dell'oro sul rame ha causato all'epoca la morte per avvelenamento da vapori di Hg di più di 60 operai.



Fig 6.13.4 *La cupola di Sant'Isacco a Pietroburgo.*

Dopo l'ultima guerra mondiale si è verificata una vera esplosione dell'interesse tecnologico verso i metalli, preziosi oltre che in meccanica, in elettronica, telecomunicazioni, anche in farmaceutica e medicina. Basti pensare alle protesi di titanio, elemento dotato della singolare proprietà di non causare rigetto, all'utilizzo di materiale di rame nei tubicini dei condizionatori in virtù delle eccellenti proprietà antibatteriche, ai composti del Gd efficientissimi mezzi di contrasto delle immagini RMI, agli antitumorali del Pt, ed ai numerosi metallo-farmaci venduti oggi in farmacia. D'altro canto il nostro organismo non ha sviluppato nel corso della propria evoluzione biologica efficienti meccanismi di smaltimento dei metalli pesanti essendo essi presenti in quantità limitata negli habitat umani e raramente coinvolti nel naturale metabolismo. La carenza di specifici meccanismi di protezione metabolica rende i metalli pesanti immessi dalla moderna tecnologia industriale nell'ambiente una delle forme di inquinamento più pericolose per la nostra salute.

CAPITOLO 7

INTERAZIONI INTERMOLECOLARI E STATI DI AGGREGAZIONE

7.1 STATO FISICO E LEGAMI INTERMOLECOLARI

Lo stato fisico di un materiale è la risultante della competizione tra due termini energetici contrapposti. Il primo è l'energia di coesione (E_{COES}) una forma di energia potenziale generata dalle forze che, a qualsiasi titolo, fissano (o cercano di fissare) le particelle costituenti nelle posizioni di massima stabilità. La seconda è l'energia cinetica (E_{CIN}) ovvero l'agitazione termica che tende a spostarle dalle loro posizioni di equilibrio. Per i gas ideali la relazione matematica che lega l'energia cinetica delle molecole alla temperatura è la seguente:

$$E_{CIN} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = (3/2)RT ; \quad (7.1.1)$$

ove \bar{v}^2 rappresenta la **velocità quadratica media** delle molecole. Una relazione sostanzialmente analoga può essere scritta per i gas reali, per i liquidi ed anche per i solidi (pur tenendo presente che l'energia cinetica di un solido è sostanzialmente una energia oscillazionale): $E_{CIN} = k RT$, ove k è una costante di proporzionalità che può assumere per i vari sistemi valori differenti. Esiste quindi sempre una diretta proporzionalità tra energia cinetica delle particelle e temperatura, al punto che la temperatura può essere vista come una misura della 'agitazione termica' di un sistema. Lo stato fisico di un materiale risulta dal prevalere di una di due contrapposte energie: forze di coesione preponderanti sulla agitazione termica ($E_{COES} \gg E_{CIN}$) determinano stati solidi; sistemi nei quali prevalga l'agitazione termica caratterizzano stati gassosi ($E_{CIN} \gg E_{COES}$); nei liquidi infine c'è una sostanziale equivalenza delle due energie $E_{COES} \approx E_{CIN}$. Gli stati solido e liquido, rappresentano le fasi più condensate della materia risultando praticamente incompressibili: mentre il volume dei gas si dimezza raddoppiando la pressione (ad es. da 1 a 2 atm), quello di un liquido si riduce solo dello 0,01% e ancor meno quello di un solido. Una caratteristica che contraddistingue tutti i solidi cristallini è l'**anisotropia**, ovvero la proprietà di presentare caratteristiche fisiche differenti a seconda della direzione lungo la quale vengono osservate. Essa può manifestarsi con piani preferenziali di sfaldatura, diverso potere di condurre la corrente, o altre differenze di proprietà fisiche direzionali. Spesso materiali con forma e volume propri (come i vetri) risultano isotropi a causa di carenza di struttura cristallina o di disposizione assolutamente disordinata dei costituenti. Tali materiali non dovrebbero essere strettamente classificati come solidi, ma piuttosto come liquidi sottoraffreddati (raffreddati al di sotto della temperatura di congelamento) il cui scorrimento è bloccato dalla alta viscosità. Oltre all'anisotropia, una tipica differenza tra materiali cristallini e materiali **amorfi** (privi di struttura cristallina), è il punto di fusione netto e ben definito per i primi, mentre per i secondi l'innalzamento termico causa un progressivo graduale rammollimento che impedisce di individuare una precisa temperatura di fusione. Il passaggio dallo stato solido al liquido e quindi al gassoso avviene grazie alla cessione di energia termica che incrementa l'energia cinetica del solido sino a renderla prima uguale e poi maggiore dell'energia di coesione. Fissate

temperatura e pressione (ad esempio in condizioni standard) lo stato fisico di un materiale dipende solo dall'entità delle forze di coesione. Vediamo di analizzare la natura di queste forze nelle varie tipologie di solidi a noi note. Siamo abituati ad associare lo stato solido ad interazioni intense, tuttavia non dobbiamo dimenticare che ogni sostanza (perfino elio ed idrogeno) ha un proprio stato solido. Per quanto blande possano essere le interazioni intermolecolari è sempre possibile trovare una temperatura alla quale le deboli forze di van der Waals (presenti in tutte le molecole) prevalgono sulla E_{CIN} dando luogo allo stato solido di sostanze che siamo comunemente abituati a considerare gas o liquidi². A seconda della tipologia delle forze che tengono unito il reticolo cristallino distinguiamo 4 differenti tipi di reticoli solidi: **1) ionico; 2) metallico; 3) polimero covalente; 4) molecolare covalente**. I primi tre sono originati da intense forze di coesione che danno molto spesso luogo a materiali solidi, il quarto è conseguenza di interazioni deboli (forze intermolecolari di van der Waals) che, in condizioni standard, danno luogo a stato liquido o gassoso.

1) **Solidi Ionici**. Sono costituiti da ioni, la forza di coesione per questi materiali è il legame ionico (vedi §6.13), ovvero le forze elettrostatiche che si esplicano tra cariche di segno opposto. Poiché il legame ionico è un legame forte i solidi ionici sono caratterizzati da alte temperature di fusione. Dal punto di vista delle qualità meccaniche questi solidi sono duri (vedi nota finale) e fragili: duri perché il forte legame ionico si oppone a spostamenti di ioni dalle rispettive posizioni di equilibrio, fragili perché lo spostamento rompe i legami ionici. Per compensare questi spostamenti sarebbe necessario che gli ioni recuperassero rapidamente nuove posizioni di equilibrio (come succede agli e^- nei solidi metallici dopo le deformazioni), ma la mobilità degli ioni all'interno del reticolo è molto limitata. La conducibilità di questi cristalli, in accordo, è molto bassa per incrementarla è necessario fondere il cristallo.

2) **Solidi Metallici**. La forza di coesione in questi solidi è il legame metallico, che, essendo anch'esso un vero e proprio legame chimico, è un legame forte (§6.14). I metalli, con rare eccezioni, sono quindi caratterizzati da temperature di fusione notevolmente alte. Il 'mare' di elettroni mobili conferisce a questi materiali peculiari caratteristiche di conducibilità elettrica e termica, duttilità, malleabilità, lucentezza (vedi §6.14). La mancanza di direzionalità del legame metallico favorisce strutture cristalline compatte a massimo addensamento atomico responsabile su scala macroscopica della grande densità dei metalli pesanti. La introduzione nel reticolo metallico di atomi 'covalenti' causa significative variazioni delle proprietà meccaniche. L'alta direzionalità del legame covalente determina una drastica flessione di duttilità e malleabilità; la lega metallica, nel diventare più resistente allo sforzo ed alla trazione, perde elasticità. E' quanto si osserva negli acciai, leghe nelle

² E' interessante ricordare che l'elio è l'unica sostanza che non può essere solidificata per abbassamento di T alla pressione atmosferica. Lo stato solido può essere stabilmente ottenuto, a temperature molto basse, solo incrementando la pressione.

quali agli atomi di ferro legati con l'adirezionale legame metallico, si aggiungono piccole quantità di un atomo tipicamente 'covalente' come il carbonio (§6.13).

3) **Solidi Polimeri Covalenti.** Sono solidi nei quali la forza di coesione è rappresentata dal legame covalente, un legame molto forte e localizzato, che al contrario di quello ionico e metallico, è anche estremamente direzionale. Il n° di coordinazione è in questi solidi determinato dalla possibilità di formare legami covalenti in corrispondenza di definite direzioni spaziali, piuttosto che dalla necessità di riempire lo spazio in modo compatto. Un tipico solido covalente è il diamante caratterizzato da altissime temperature di fusione e bassissima conducibilità (gli e⁻, rigidamente impegnati nei legami covalenti, sono poco inclini a muoversi); sono inoltre dotati di grande durezza (vedi nota finale) e fragilità. Se infatti da un lato scalfire il diamante è estremamente arduo perché l'operazione comporta rottura di legami covalenti molto forti, dall'altro lato l'estrema rigidità direzionale dei legami impedisce al materiale di assorbire le sollecitazioni meccaniche. E' il tipo di solido meno comune; tra le sostanze elementari non sono più di 10 quelle che solidificano con questo tipo di edificio cristallino.

4) **Solidi Molecolari Covalenti.** Sono gli unici solidi costituiti da molecole distinte tra le quali non vi sono veri e propri legami chimici, ma legami 'fisici' più deboli genericamente definiti forze di van der Waals, comprensive di tutte le interazioni attrattive tra molecola e molecola (forze intermolecolari). La loro natura è essenzialmente elettrostatica, ma la dipendenza dalla mutua distanza è più drastica rispetto all'interazione ionica (r^{-3} - r^{-6} per le forze di Van der Waals contro r^{-2} per le ioniche, §7.2). Danno solidi di questa tipologia tutte le sostanze molecolari (metanolo, acido acetico, acqua, ammoniacca, ecc.). Esse a temperatura ambiente si trovano spesso allo stato liquido o gassoso, perché la debole energia di coesione viene efficacemente contrastata dalla agitazione termica. La scarsa direzionalità dell'interazione di van der Waals favorisce per questi solidi strutture compatte specialmente per molecole sferiche e pseudosferiche. Un'importante eccezione è quella del ghiaccio. La grande direzionalità del legame a idrogeno favorisce la formazione di strutture esagonali nelle quali ogni atomo di ossigeno assume la struttura tetraedrica capace di garantire quattro forti legami covalenti (Fig 7.4.1). Solidi più compatti possono essere formati dall'acqua solo ad alte pressioni.

NB. La durezza è definita come la capacità di un materiale a resistere a deformazioni permanenti. Esistono diverse scale di durezza, la più nota è quella di Mohs, una scala empirica che definisce 10 diversi livelli determinati in base alla resistenza di un materiale a lasciarsi penetrare da un altro. Il più basso livello è quello del talco (1), il terz'ultimo (8) spetta allo zirconio, il penultimo (9) al corindone, l'ultimo (10) al diamante.

7.2. INTERAZIONI INTERMOLECOLARI

Il legame covalente lega gli atomi all'interno di una molecola, esso è pertanto un legame **intramolecolare** (energie dell'ordine di 100-1000 kJ/mol). I legami **intermolecolari** sono interazioni **non covalenti** che uniscono molecole (o ioni) tra loro e sono generalmente indicati come **forze di van der Waals**. Sebbene deboli (energie di decine di kJ/mol o anche molto meno), queste forze ricoprono un ruolo fondamentale nel determinare caratteristiche chimiche e fisiche delle sostanze. Le temperature di fusione e di ebollizione dei solidi molecolari covalenti, ad esempio, dipendono direttamente dell'entità di queste interazioni. Ma le funzioni delle forze di van der Waals non si esauriscono certo qui, esse infatti sono protagoniste di una chimica che va acquisendo spazi sempre crescenti nota come **chimica supramolecolare**³, la scienza che studia la chimica al di fuori della molecola, ovvero i meccanismi attraverso i quali una molecola 'riconosce' e si relaziona alle altre molecole. Settori scientifici e tecnologici strategici quali biologia, biologia strutturale, catalisi, nanotecnologie ecc., sono particolarmente coinvolti da questo innovativo approccio, ma il carattere supramolecolare insito in qualsivoglia trasformazione chimica è così comune e pervasivo da passare spesso inosservato (ci sono voluti migliaia di anni di storia prima che Newton si 'accorgesse' della forza di gravità, perché la gravità è un fenomeno così abituale e connaturato alla nostra esperienza da essere facilmente 'dimenticato'). Esempi spettacolari di chimica supramolecolare sono forniti dagli enzimi capaci di riconoscere con estrema selettività un substrato e di promuovere le trasformazioni biochimiche vitali nonostante la concorrenza di un gran numero di reazioni alternative termodinamicamente favorite. Con analoghi meccanismi di riconoscimento selettivo, si spiega la capacità del sistema immunitario di preparare anticorpi in grado di distinguere il '*self*' (molecole prodotte dal sistema ospite, '*host*') dal '*not-self*' (antigeni potenzialmente segnalanti materiale patogeno, '*guest*'), risparmiando il primo e aggredendo il secondo con inaudita 'violenza chimica'. Forze di van der Waals presiedono a tutti questi meccanismi concedendo alle molecole, oltre che 'sensorialità', anche 'sentimento' capace di coinvolgere alcune in appassionati abbracci, altre in ostinati rifiuti.

Le interazioni tra superfici di materiali differenti, le varie tipologie di attrito,

³ Per chimica supramolecolare si intende la chimica che sta sopra la chimica e permette di analizzare le reazioni secondo un approccio più ampio (multimolecolare) esplorando le molteplici interazioni che coinvolgono substrati reagenti, catalizzatori e mezzo nel quale si realizza la reazione. Uno dei più eclatanti effetti di queste interazioni è quello di orientare le molecole reagenti prima dell'urto reattivo (preorganizzare) in modo tale da incrementare la velocità di specifici processi. Tali interazioni, pur essendo fondamentali nel determinare l'esito di un gran numero di reazioni chimiche, vengono raramente esplicitate. Capitoli fondamentali della chimica supramolecolare possono essere considerati il riconoscimento (§6.5 Lettura), la preorganizzazione e l'auto-aggregazione (nota §9.13). Questi fenomeni hanno come comune denominatore l'approccio multimolecolare molto spesso guidato da interazioni di van der Waals (interazioni non covalenti).

l'aderenza di uno pneumatico all'asfalto, la frenata, le separazioni cromatografiche ecc. sono tutti effetti di interazioni non covalenti ovvero di forze di van der Waals. Ai naturalisti interesserà sapere che la capacità del geco di camminare su muri e soffitti senza utilizzare secrezioni adesive trae origine da forze di van der Waals che si esplicano lungo la estesa superficie di contatto che i peli delle zampe riescono a realizzare con la parete. Forze di van der Waals sono protagoniste anche in cromatografia ed in catalisi, oltre che in tutti quei fenomeni in cui l'aderenza differenziata delle molecole a particolari materiali (adsorbimento) porta alla formazione reversibile di legami non covalenti labili (legami fisici). Le **forze di van der Waals** possono essere catalogate in quattro differenti tipologie:

- a) **Interazione ione-dipolo;**
- b) **Interazioni dipolo-dipolo (tra i dipoli permanenti delle molecole polari);**
- c) **Interazioni dipolo-dipolo indotto;**
- d) **Interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto (forze di London).**

a. Interazioni ione-dipolo:

Sono i legami intermolecolari più forti dovuti ad interazioni elettrostatiche tra ioni ed estremità polari di carica opposta di molecole polari. Interazioni di questo tipo sono alla base degli alti valori di entalpia d'idratazione dei solidi ionici e, conseguentemente, dell'alta solubilità dei solidi ionici in acqua (§7.3 e relative Fig). Queste interazioni sono anche responsabili dell'inclusione di acqua all'interno di solidi ionici idrofili. La sottrazione delle molecole di H₂O, elementi essenziali del reticolo ionico, dai sali idrati determina la "sfioritura" dei cristalli. I sali anidrificati, molto avidi di H₂O, costituiscono ottimi deumidificatori.

b. Interazioni dipolo-dipolo:

Sono le interazioni che intercorrono tra i dipoli elettrici di molecole polari (vedi § 6.8). Una molecola si definisce polare quando il baricentro delle cariche positive non coincide con il baricentro delle cariche negative. Queste molecole possiedono un momento di dipolo elettrico permanente $\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$; (q è la carica del dipolo, \vec{d} la distanza tra le cariche), rappresentabile mediante un vettore che dal baricentro elettrico positivo e raggiunge quello negativo. La asimmetria delle cariche può essere ricondotta in larga misura alla presenza di legami polari, cioè di legami tra atomi che hanno differente elettronegatività, ma anche la disposizione geometrica dei doppietti di non legame può dare un importante contributo. Se ad esempio consideriamo molecole biatomiche eteropolari come HF, HCl, HBr ed HI una parte significativa del loro momento dipolare è attribuibile alla distribuzione asimmetrica del doppietto di legame, ma una componente non trascurabile deve essere aggiunta per effetto dei tre

doppietti di non legame che tendono ad allontanarsi dal legame assumendo una geometria tetraedrica distorta (Fig 7.2.1).

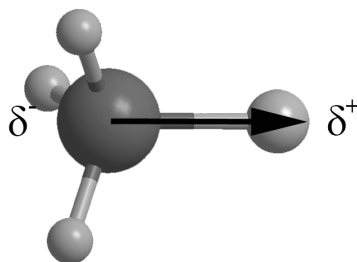


Fig 7.2.1 Molecola di HBr con il momento dipolare associato.

Similmente il momento dipolare della molecola H_2O è in buona parte originato dalla polarità dei legami O-H, ma un contributo significativo proviene anche dalla disposizione geometrica dei due doppietti di non legame. Il momento dipolare di molecole poliatomiche è strettamente legato alla geometria della struttura. Può succedere che la polarità di singoli legami venga mutuamente a cancellarsi per effetto della disposizione spaziale degli atomi. Nella molecola CO_2 ad esempio, per via della struttura lineare, le polarità dei legami danno luogo a vettori di uguale modulo e direzione, ma di verso opposto che, quindi, mutuamente si annullano. Analogamente la molecola di CCl_4 , nonostante i 4 legami polari, risulta apolare per via della interna compensazione delle polarità dei 4 legami. In conclusione possiamo dire che il momento dipolare elettrico è, nel senso più generale del termine, un vettore risultante dalla composizione di singoli vettori componenti, il cui modulo può essere nullo per assenza di legami polari, oppure per effetto della mutua cancellazione dei singoli momenti di dipolo (Fig 7.2.2).

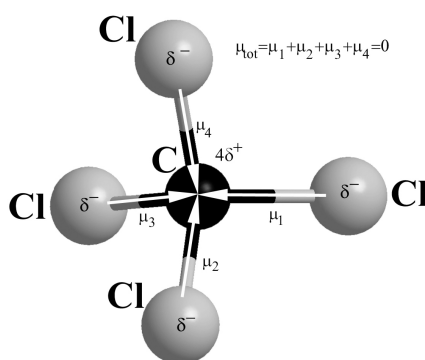


Fig 7.2.2 Tetraclorometano (tetracloruro di carbonio): nonostante la polarità dei singoli legami, la molecola è priva di momento dipolare permanente.

Un sistema di dipoli presenta interazioni **attrattive e repulsive**; esso tende a raggiungere il minimo di energia potenziale orientandosi in modo da massimizzare le attrazioni e minimizzare le repulsioni elettrostatiche (**interazioni per orientazione**). La strategia è analoga a quella seguita da ioni di segno opposto che si compattano in un reticolo ionico, anche se, la minore carica e la differente struttura fisica, determina

per i dipoli, energie di interazione molto inferiori a quelle dei reticoli ionici (0-10 kJ/mol, contro le 787 kJ/mol di NaCl). Un'altra importante differenza tra energia di interazione ionica e dipolare è la dipendenza dalla distanza che è inversa per gli ioni ($E_{POT} = -k \frac{e^2}{r}$), ma assume valori che vanno da r^{-3} (dipoli non rotanti; $E_{POT} \propto \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 r^{-3}$), a r^{-6} (dipoli rotanti; $E_{POT} \propto \vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 r^{-6}$). La differenza è imputabile ai movimenti rotazionali che, nello stato gassoso, tendono a ridurre l'entità delle interazioni, soprattutto alle alte distanze intermolecolari medie tipiche dello stato. La minimizzazione di queste interazioni è la ragione per la quale i gas reali mostrano comportamenti prossimi a quelli del gas reale. L'interazione tra molecole polari, oltre al contributo per orientazione appena descritto (forze di Keeson attrattive e repulsive), prevede anche un più modesto contributo **per induzione** dovuto a un momento indotto dal dipolo permanente sulle molecole adiacenti al dipolo (**sempre attrattive**, forze di Debye). Naturalmente le interazioni dipolo-dipolo non escludono quelle dipolo istantaneo-dipolo indotto comuni a tutte le molecole e spesso principali protagoniste delle interazioni anche nel caso di molecole polari.

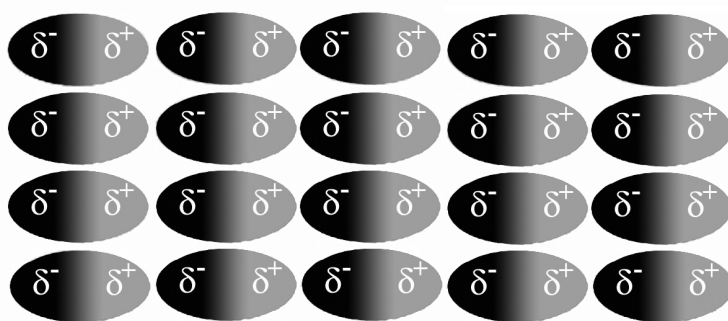


Fig 7.2.3 *Arrangiamento stabile di un gruppo di dipoli permanenti lungo due dimensioni.*

E' interessante a tal proposito ricordare che interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto contribuiscono più delle interazioni dei dipoli permanenti alla condensazione di una sostanza polare come HCl.

Legame a idrogeno (ponte H).

L'interazione dipolare assume un particolare rilievo quando coinvolge atomi di idrogeno legati ad atomi fortemente elettronegativi (F, O, Cl, N). In questi casi si realizza una condizione peculiare per non dire unica: l'attrazione elettronica esercitata dall'atomo elettronegativo sul doppietto di legame, tira via la coperta elettronica dell'H lasciando *scoperto* il nucleo che, a causa delle ridottissime dimensioni, assume una enorme *densità di carica* ($q/V \approx 3 \times 10^{19}$ coulomb/cm³). Ad essa è dovuto l'enorme potere polarizzante degli atomi di H portatori di carica positiva: i doppietti elettronici di non legame di una molecola vicina, sono fortemente sollecitati a ricoprire il vuoto elettronico del protone *scoperto*. Così facendo si crea un legame mediante un **ponte a idrogeno (ponte H)** interposto tra due distinte molecole (intermolecolare). In questo particolare tipo d'interazione dipolare il legame

assume caratteristiche direzionali simili a quelle del legame covalente (§6.6). Le relative energie potenziali d'interazione possono raggiungere e superare i 40 kJ/mol. Nel caso dell'acqua, infatti, la presenza sull'atomo di O di due doppietti di non legame e di due atomi di H permette di estendere il legame a **numeroso molecole vicine** dando luogo, allo stato liquido, a 'grappoli' contenenti svariate unità molecolari. Questi grappoli si saldano in una struttura unica nel ghiaccio realizzando una situazione nella quale ogni atomo di O lega 4 H con geometria tetraedrica non più distorta (Fig 7.4.1). Ed è proprio il legame ad idrogeno (ponte H) a rendere così uniche e preziose le caratteristiche fisiche e chimiche dell'acqua, sostanza che può essere considerata per molteplici ragioni la culla della vita. Innanzitutto il suo stato fisico di liquido (condizioni standard) la rende insostituibile solvente di tutte le biomolecole, ma rende anche possibile l'esistenza dei mari, il ciclo dell'acqua, la fotosintesi, lo stoccaggio e la distribuzione del calore solare, la sopravvivenza di flora e fauna nelle zone artiche ed altro (§7.4).

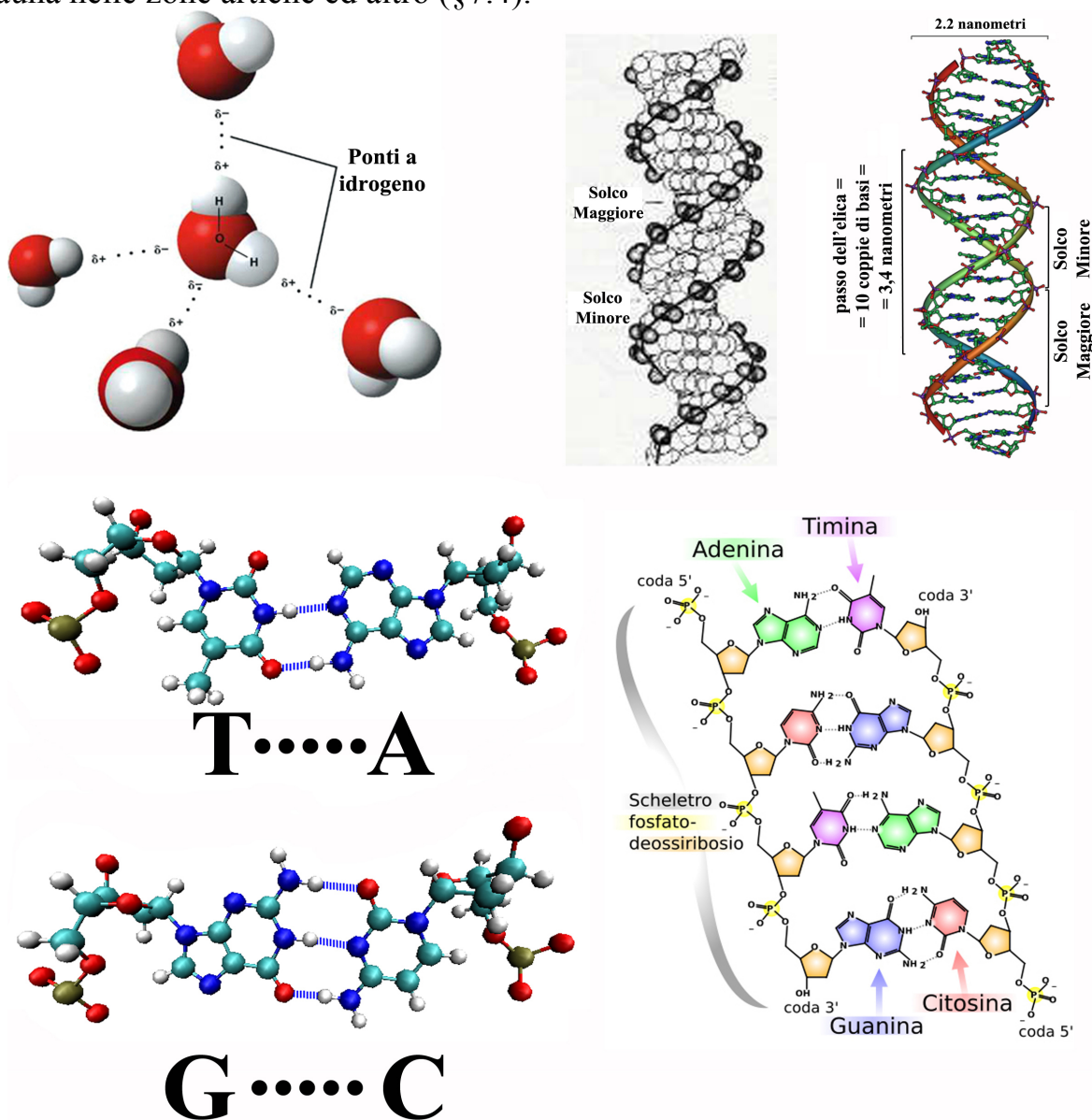


Fig 7.2.4 Ponti a idrogeno in molecole di acqua e di DNA.

Il ruolo biologico del ponte H, tuttavia, non si limita all'acqua, ad essi ricorrono spesso gli enzimi per *riconoscere* le molecole e favorire selettivamente una reazione *preorganizzando* i substrati (imponendo cioè specifiche geometrie di incontro) (§9.13; 6.5; 7.2; D.1). L'esempio forse più eclatante di ponte H in campo biologico è fornito dalla doppia elica del DNA (*Fig 7.2.4*). I gradini delle due strisce della scala a chiocciola sono coppie di basi puriniche che si affacciano l'una verso l'altra e si saldano al centro mediante doppio (adenina-timina) o triplo legame a idrogeno (guanina-citosina) tra le coppie di basi complementari. I ponti H singolarmente deboli, diventano forti se l'interazione viene estesa alle 10^9 - 10^{10} coppie di ciascun filamento. Non tanto tuttavia da precludere, in opportune condizioni, il processo di duplicazione; la relativa labilità dei ponti H può infatti consentire a specifici enzimi di 'aprire' la cerniera per generare due strisce singole, ciascuna capace di guidare ('templare', D.1) la sintesi di nuova doppia elica fungendo da 'stampo' per l'unità complementare. Anche in quest'ultima fase naturalmente i ponti H svolgono un fondamentale ruolo di 'riconoscimento' e 'preorganizzazione'. Il distacco dei filamenti può anche essere indotto dal riscaldamento; per temperatura di fusione del DNA si intende la temperatura alla quale avviene, indotta dalla agitazione termica, la separazione dei filamenti. E' stato sperimentalmente dimostrato che la sostituzione di coppie A-T (due ponti H), con coppie G-C (tre ponti H) determina un progressivo aumento delle temperature di fusione dei vari DNA.

Il ponte H, pur essendo tipicamente annoverato tra i legami intermolecolari, può assumere importanti connotazioni di legame **intra-molecolare**, collegando unità molecolari che, in assenza dell'interazione, andrebbero in posizioni dello spazio lontane. In tale veste contribuisce a determinare struttura secondaria, terziaria e quaternaria delle proteine, e svolge un fondamentale ruolo nell'attribuzione di conformazioni utili all'espletamento delle specifiche funzioni biologiche cui esse sono demandate (§6.5, Lett 7.1). La saldatura di distretti molecolari diversi, oltre che su struttura e conformazione, può esercitare eclatanti effetti su numerose altre caratteristiche chimiche e fisiche delle molecole, in particolare sulla solubilità in acqua; la solubilizzazione infatti si avvantaggia grandemente della possibilità del solvente di creare ponti H con estremità polari di soluto. Il legame ad H intramolecolare sottrae questi siti all'azione dell'acqua, riducendo grandemente la solubilità. In altri termini il legame ad H intramolecolare compete con i ponti H intermolecolari soluto-solvente, ed, essendo entropicamente favorito, ne cancella o quanto meno attenua gli effetti. La scarsa solubilità dell'aspirina in acqua, ad esempio, è, almeno in parte, attribuibile al legame intramolecolare dell'idrogeno del residuo acido (-COOH) con l'ossigeno del sostituito acetilossi (-OCOCH₃) in posizione *orto* (*Fig. 7.2.5*). Una solubilità significativamente più alta mostra l'isomero *para* (acido *para*-acetilossi benzoico), che non avendo la possibilità di formare legami ad H intramolecolari per via delle sue caratteristiche strutturali, consente alle molecole di acqua di instaurare liberamente ponti ad H intermolecolari con il residuo acido (-COOH) e con gli altri atomi polari di ossigeno della molecola (-OCOCH₃).

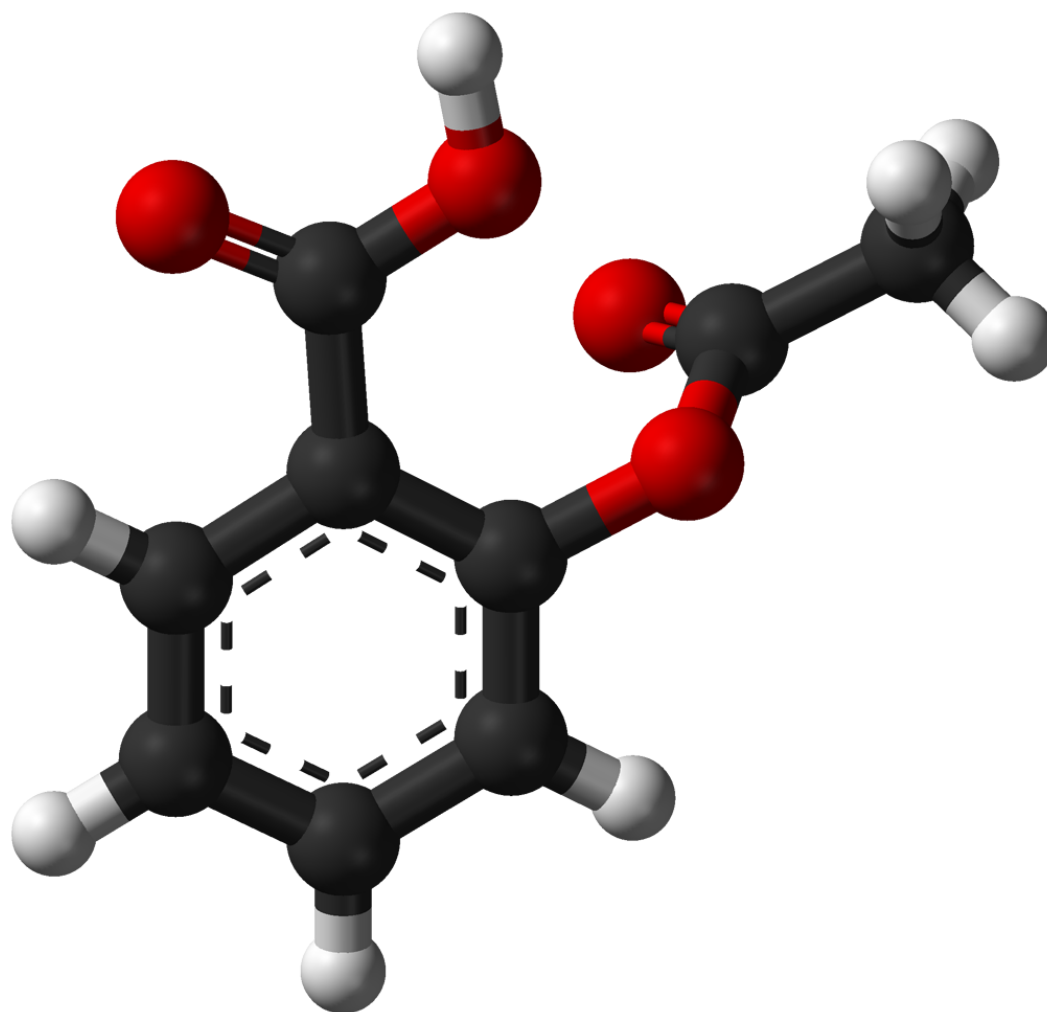


Fig.7.2.5 Rappresentazione 'ball and stick' (§6.2) dell'acido acetilsalicilico (rosso ossigeno; nero carbonio; grigio idrogeno). Si può agevolmente prevedere la formazione di un legame a idrogeno intramolecolare tra idrogeno carbossilico (-COOH) e l'ossigeno dell'ossoacetil (-OCOCH₃) in orto (chiusura di anello a 6 termini mediante ponte H). La solubilità di questo composto in acqua è molto più bassa di quella dell'isomero para nel quale il legame ad H intramolecolare non può sussistere.

c. Interazioni dipolo-dipolo indotto

La solubilizzazione delle molecole apolari in solventi polari come l'acqua, risulta ovviamente più difficile di quelle polari che beneficiano della grande energia di solvatazione conseguente alle interazioni dipolo-dipolo. Tuttavia anche molecole che non presentano momenti dipolari permanenti (per esempio quelle del bromo, Br₂) possono disciogliersi in acqua. La solubilizzazione è resa possibile da interazioni deboli, ma non trascurabili, denominate interazioni **dipolo-dipolo indotto**. La densità

elettronica delle molecole, infatti, può essere modificata proprio da parte di quei campi elettrici locali che sono i dipoli molecolari di una sostanza polare. L'acqua ha la capacità di deformare la nube elettronica di molecole apolari rendendole, almeno temporaneamente, polari e quindi passibili d'interazioni attrattive (Fig 7.2.5). Le molecole maggiormente suscettibili a questo particolare tipo di 'aggressione' dipolare sono quelle dotate di maggiore **polarizzabilità** (sottoparagrafo successivo).

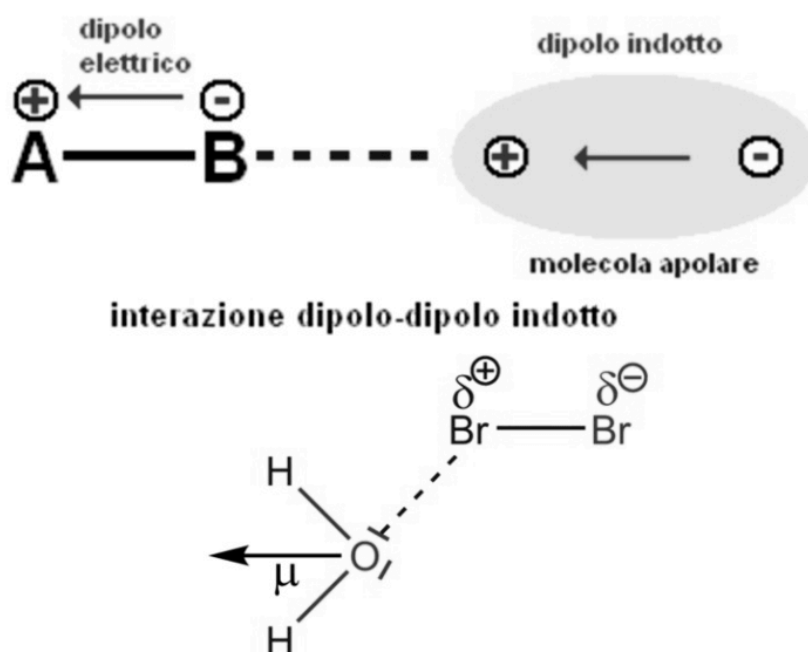


Fig 7.2.5 Schemi di visualizzazione dell'interazione dipolo-dipolo indotto che consente la solubilizzazione, in acqua, di molecole apolari.

d. Interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto.

Queste interazioni intermolecolari sono anche note come **forze di London** (impropriamente definite di dispersione), dal nome del propositore London (1930). Queste forze, sempre attrattive, sono presenti in tutte le molecole, nelle polari si sovrappongono e sommano alle interazioni tra dipoli permanenti, nelle apolari sono le uniche forze che tengono insieme (coese) le molecole il cui baricentro delle cariche elettriche positive coincide con quello delle negative. Il meccanismo d'interazione proposto da London prevede che la fluttuazione statistica degli e^- possa causare momentanei spostamenti del baricentro elettrico negativo (formazione di un dipolo temporaneo). Il dipolo istantaneo (transitorio) conseguente la fluttuazione, deformerà le nuvole elettroniche delle molecole vicine inducendo altri dipoli, sicchè dipolo istantaneo e dipoli indotti saranno legati da mutua attrazione elettrostatica (Fig 7.2.6).

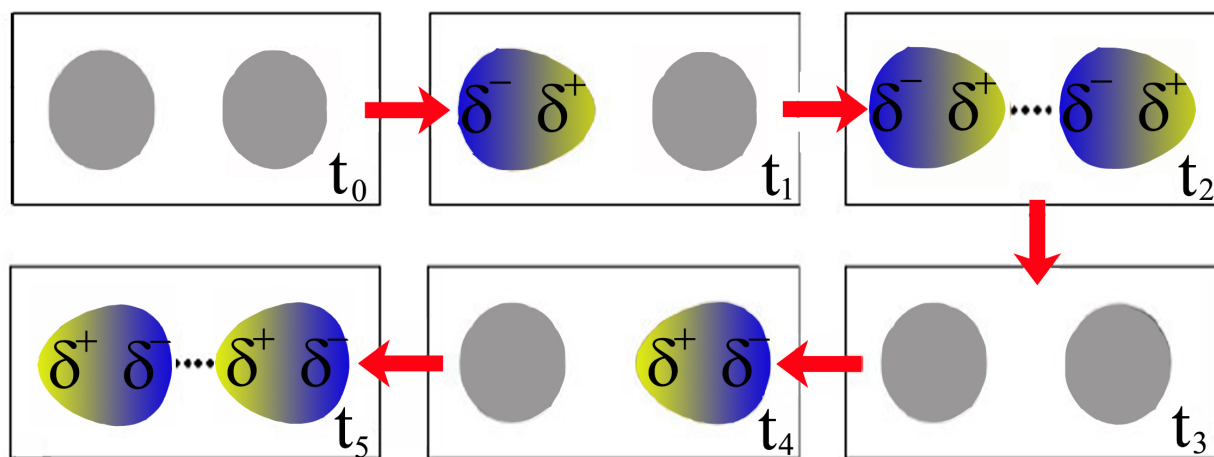


Fig 7.2.6 Fluttuazioni elettroniche temporanee (polarizzabilità)
in grado di sviluppare le forze di London

Mentre l'intensità dell'interazione tra dipoli permanenti è proporzionale alla polarità delle molecole, l'interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto è proporzionale alla **'polarizzabilità'**. Per **polarizzabilità** si intende la **capacità delle nuvole elettroniche molecolari di essere deformate da un campo elettrico**. Negli atomi grossi la nuvola elettronica, notevolmente lontana dal nucleo, è libera di fluttuare generando forti dipoli istantanei. La presenza di questi atomi, definiti opportunamente **molli (soft)**, garantisce un'interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto massima. Viceversa atomi piccoli e **duri (hard)**, poco deformabili da campi elettrici (poco polarizzabili), assicurano interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto ridotte al minimo. Ad esempio, le molecole degli alogeni, prive come tutte le molecole biatomiche omonucleari di momento dipolare, sono unicamente soggette ad interazioni di London, dovute ad una polarizzabilità proporzionale alle dimensioni molecolari $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$. In accordo a 25 °C e 1 atm, I_2 è solido, Br_2 è liquido, Cl_2 ed F_2 sono gassosi. In serie di composti omologhi la regola di un aumento delle temperature di fusione (ed ebollizione) all'aumentare dei *PM* trova poche e motivate eccezioni. L'energia potenziale delle forze di London, è fortemente dipendente dalla distanza: $E_{POT} \propto \alpha_1 \alpha_2 r^{-6}$, con α_1 e α_2 espressioni della polarizzabilità delle particelle. Questa equazione è valida per ogni stato fisico, in quanto, contrariamente alla legge dei dipoli permanenti, è indipendente dalla rotazione molecolare. Essa è invece influenzata dalla forma delle molecole: forme sferiche creano interazioni più deboli rispetto a quelle allungate che consentono un maggior contatto tra i dipoli. Infatti il neopentano sferico fonde a 10 °C contro i 36 °C dell'isomero lineare. Le temperature di ebollizione dei composti idrogenati omologhi degli elementi del IV Gruppo (14 IUPAC) crescono con regolarità nell'ordine $CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$ parallelamente alle interazioni di London. Per gli analoghi composti del V Gruppo la regola è rispettata per gli ultimi 3 dei 4 derivati $PH_3 < AsH_3 < SbH_3$, ma subisce una importante deviazione con il primo elemento del gruppo NH_3 , che ha una temperatura di ebollizione simile a quella della notevolmente più grossa SbH_3 .

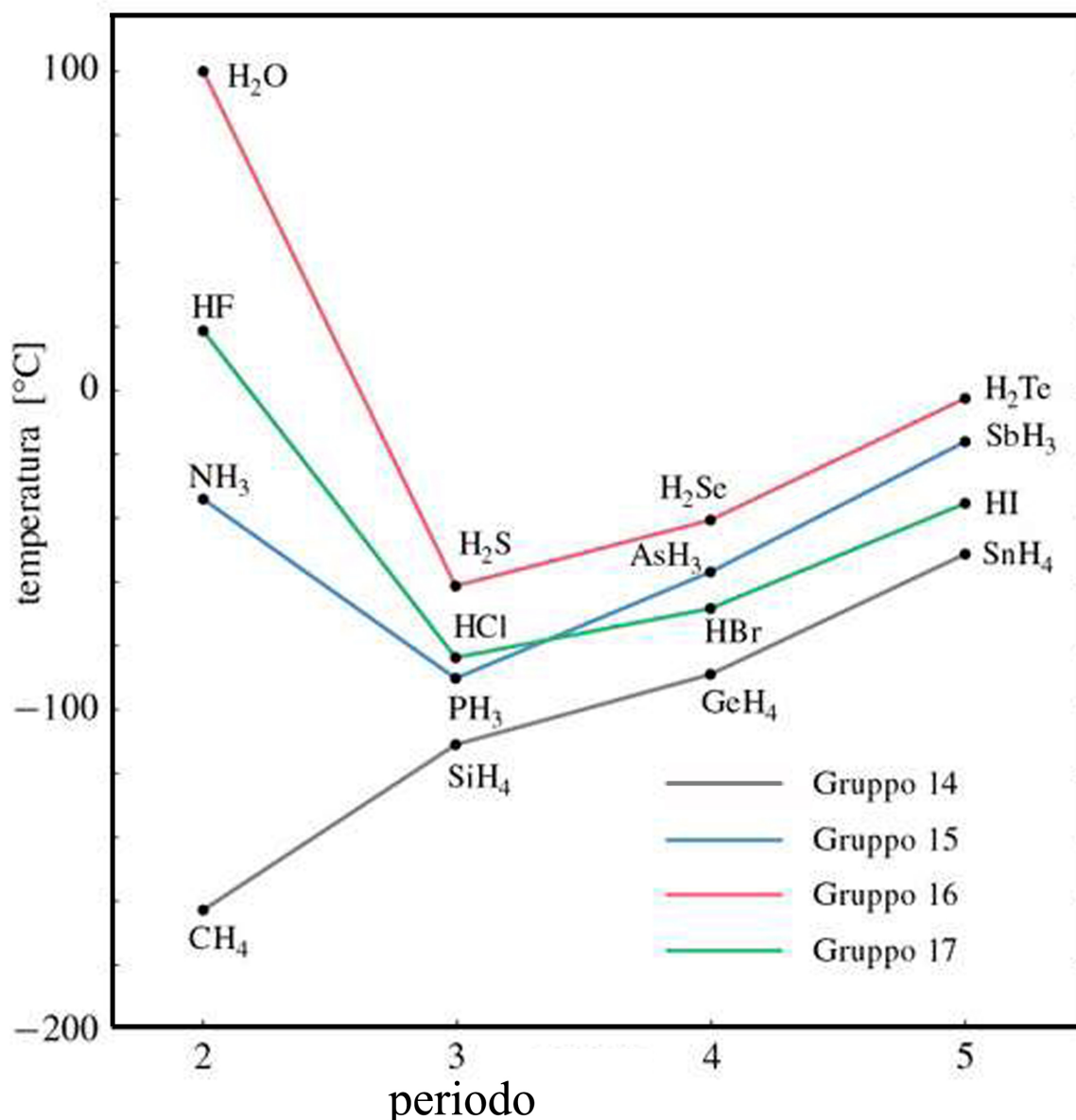


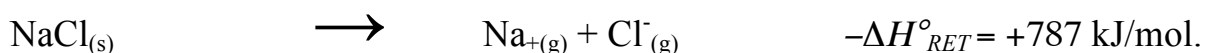
Fig 7.2.7 Diagramma di correlazione tra temperature di ebollizione di idruri omologhi degli elementi di IV, V, VI e VII Gruppo e periodo di appartenenza dell'elemento.

Analogamente per il VI Gruppo troviamo temperature di ebollizione decrescenti per $H_2Te > H_2Se > H_2S$, ma di nuovo, il composto di massa minore (H_2O) mostra una brusca inversione di tendenza e bolle alla temperatura più alta. Il medesimo andamento mostrano gli alogenuri di H. Le eccezioni al progressivo abbassamento delle temperature di ebollizione al diminuire dei *PM* presentate da NH_3 , H_2O ed HF sono facilmente interpretate dalla presenza di forti ponti ad H che causano un brusco aumento della interazione intermolecolare. E' molto significativo il fatto che il CH_4 incapace, a differenza di NH_3 , H_2O ed HF , di dar luogo a ponti a idrogeno per la moderata elettronegatività del C, osserva la regola del progressivo abbassamento di temperatura di ebollizione con il diminuire delle dimensioni nella serie di composti idrogenati del IV Gruppo (Fig 7.2.7).

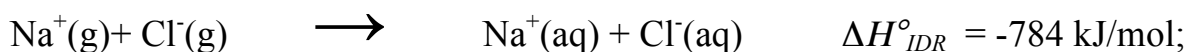
7.3 INTERAZIONI IONE-DIPOLO E PROCESSI DI SOLUBILIZZAZIONE

Potrebbe a prima vista sembrare paradossale che edifici cristallini estremamente stabili come quelli di NaCl o KCl si dissolvano in acqua con grande facilità. C'è da chiedersi: da dove proviene l'energia necessaria a scardinare solidi caratterizzati da energie reticolari che superano le 700 kJ/mol? E' presto detto: tale energia proviene dal gran numero di legami che ogni ione instaura con molecole di solvente attraverso interazioni "ione-dipolo". Ogni ione in soluzione risulta circondato da un gran numero di molecole di acqua che lo **idratano** (in generale **solvatano** se il solvente è diverso dall'acqua). Una regola empirica sempre valida per prevedere la solubilità di un composto è quella già enunciata dagli alchimisti medioevali: *'similia similibus solvuntur'* che può essere tradotta come: **il simile scioglie il simile**. Una sostanza si scioglie quando ha la possibilità di realizzare con il solvente legami intermolecolari dello stesso tipo di quelli che la tengono coesa (dipolo-dipolo, legami a ponte di H, forze di London).

L'idratazione comporta la formazione di deboli legami elettrostatici tra il singolo ione e dipoli acqua che espongono verso gli ioni la estremità di carica opposta in accordo alla rappresentazione di Fig 7.3.1. La singola interazione ione-dipolo è relativamente debole, ma le molecole di solvente legate ad ogni ione sono molte e l'entità complessiva di energia derivante dal legame di idratazione è dello stesso ordine di grandezza dell'energia reticolare del cristallo ionico. Per un'accurata analisi termodinamica la solubilizzazione di un sale può essere fittiziamente scomposta in due stadi. Il primo comporta distruzione del reticolo ionico e separazione degli ioni in unità isolate:



Il secondo comporta la solvatazione degli ioni 'nudi' mediante un gran numero di legami tra i singoli ioni e molecole di solvente. Questo stadio è caratterizzato, quando l'acqua scioglie composti ionici, da un ΔH°_{idr} fortemente negativo :



$\text{Na}^{+}_{(aq)}$ e $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ rappresentano gli ioni 'idratati' circondati cioè da molecole di H_2O legate mediante interazioni ione-dipolo. L'entalpia globale del processo di solubilizzazione, ΔH°_{SOL} , corrisponde alla somma delle entalpie dei due stadi.

$$\Delta H^{\circ}_{SOL} = -\Delta H^{\circ}_{RET} + \Delta H^{\circ}_{IDR} = +787 - 784 = +3 \text{ kJ/mol.} \quad (7.3.1)$$

Questo processo di solubilizzazione, insieme ad altri analoghi, costituisce una delle deroghe alla (presunta) regola del calore massimo, secondo la quale avverrebbero spontaneamente solo i processi esotermici. In realtà il parametro determinante per prevedere la spontaneità di una trasformazione è stabilito dal II Principio: $\Delta S_{UN} > 0$,

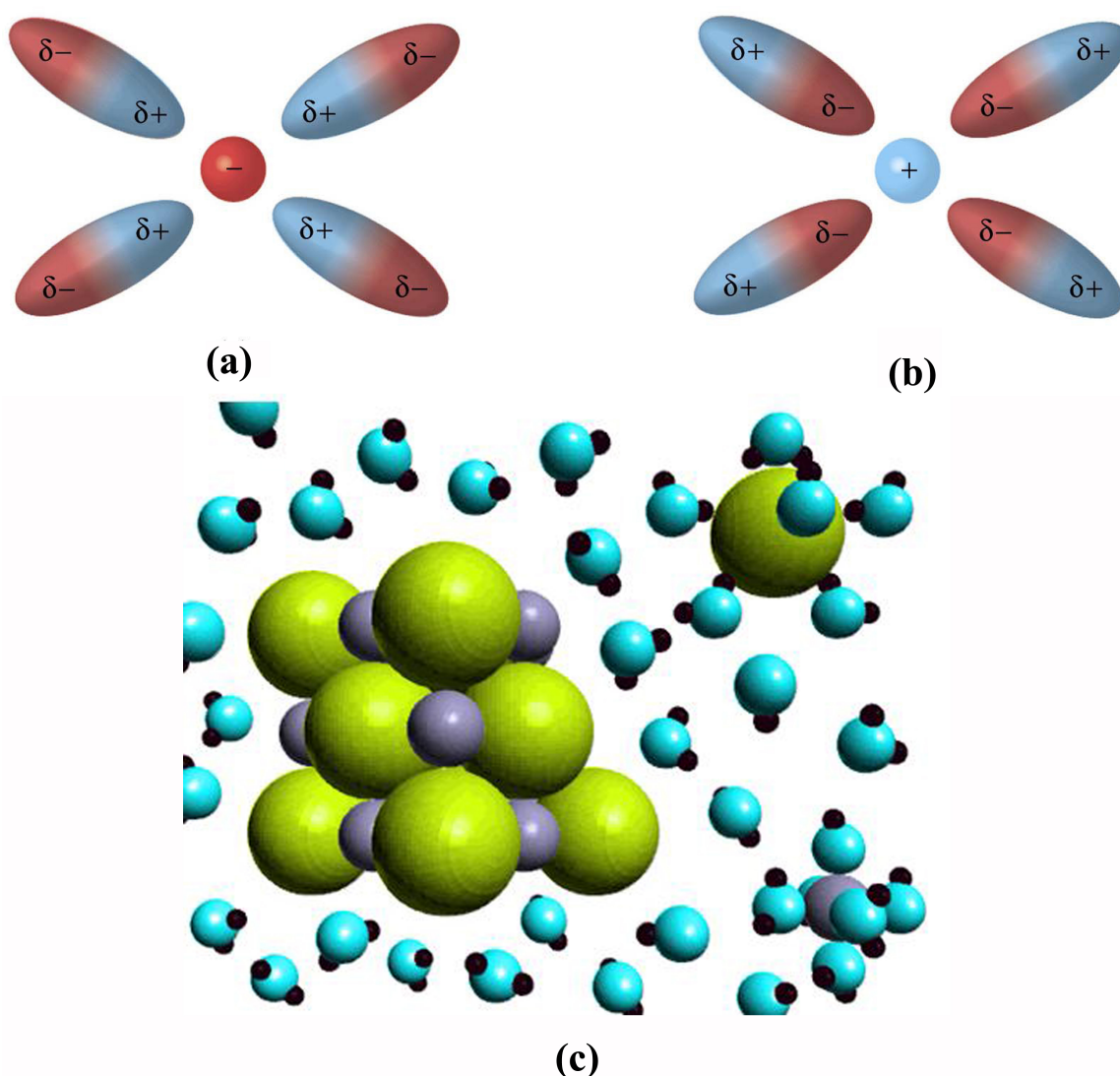


Fig 7.3.1 a) Solvatazione di un anione, b) solvatazione di un catione, c) rappresentazione dello sbriciolamento e solubilizzazione di un solido ionico in acqua.

ovvero $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ (§A.1). Essendo il $\Delta H^\circ_{\text{SOL}}$ una quantità molto piccola, spesso positiva per i solidi, il fattore ‘guida’ per la loro solubilizzazione è la variazione di entropia del processo, positiva perché comporta la destrutturazione di un edificio molto ordinato quale quello di un cristallo (il valore positivo è solo parzialmente ridotto dalle molecole di solvente che perdono ‘libertà’ a seguito della solvatazione). Spesso quindi la solubilizzazione di un solido comporta variazioni entropiche positive che rendono il composto più solubile alle alte temperature (il termine entropico $-T\Delta S^\circ$, sempre più negativo con l’aumento di temperatura, prevale sul ΔH° debolmente positivo). Un comportamento opposto lo riscontriamo per la solubilizzazione dei gas caratterizzati da ΔS° negativi perché in soluzione le molecole, costrette nelle cavità interstiziali del liquido, da un lato assumono una disposizione più ordinata di quella totalmente caotica del gas, dall’altro limitano il movimento disordinato delle molecole di solvente (§9.7, Fig 9.7.2 e 9.7.3).

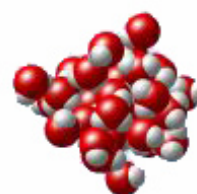
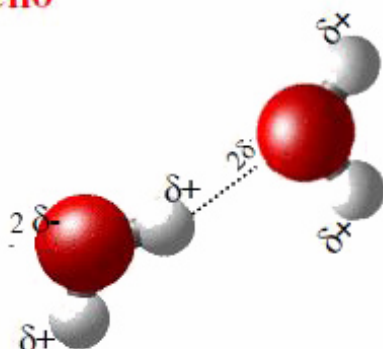
7.4 LE MIRABILI PROPRIETÀ DELL'ACQUA

L'acqua è sicuramente la sostanza che ricopre il ruolo più importante sia sotto il profilo naturalistico che biologico, per via di caratteristiche chimiche e fisiche uniche. Il legame intermolecolare a idrogeno è alla base di molte di esse. Innanzitutto lo stato fisico di liquido a 25 °C ed 1 atm è del tutto anomalo se pensiamo che l'omologo composto dello zolfo (H_2S) bolle a -30 °C circa (Fig 7.2.7). Un'altra eccezionale caratteristica fisica dell'acqua è l'elevatissima capacità termica, determinata dal fatto che nel riscaldamento solo una parte del calore ceduto all'acqua liquida viene utilizzata per aumentarne la temperatura, una importante aliquota essendo riservata alla rottura di ponti a idrogeno intermolecolari. Tale caratteristica rende l'acqua un ottimo 'trasportatore' di calore; in natura grandi quantità di calore vengono veicolate dall'equatore ai poli grazie alle enormi masse d'acqua delle correnti marine. Oltre alla capacità termica anche la entalpia di evaporazione, particolarmente elevata sempre per via dei legami ad H, contribuisce a conferire all'acqua una notevole capacità di disperdere il calore. Nel regno animale i mammiferi sfruttano ampiamente queste proprietà per il trasporto e per la dispersione del calore. Altra caratteristica peculiare dell'acqua è l'aumento di volume nel passaggio dallo stato liquido al solido con massimo di densità a 4 °C. Ciò è dovuto alla struttura cristallina esagonale caratterizzata da ampi spazi vuoti interni (Fig 7.4.1). Allo stato liquido un'aliquota di questi legami si rompe facendo collassare la struttura a canali esagonale in strutture meno ordinate che comportano un più compatto riempimento dello spazio. Anche allo stato liquido tuttavia gran parte dei legami a idrogeno permangono, le molecole tendono a raccogliersi in gruppi ('cluster') ovvero agglomerati di strutture ordinate transitorie con una simmetria tetraedrica (a grappolo) che ricorda quella della singola molecola di acqua. L'aumento di volume che accompagna la solidificazione comporta anche una dipendenza inversa della temperatura di fusione dalla pressione. La capacità dei ghiacciai di scivolare rapidamente verso valle nei periodi più caldi e sagomare conseguentemente le rocce è in parte da ascrivere al sottile strato di acqua liquida (piede del ghiacciaio), che si forma a temperature ben al di sotto dello 0 °C, per via della enorme pressione (peso) del ghiacciaio. Un'azione erosiva alternativa è operata dalla dilatazione del solido. Incuneatasi nelle fratture sotto forma di liquido nelle ore diurne, la solidificazione notturna dell'acqua causa la frammentazione delle rocce. E' comunque interessante sottolineare che, tra le numerose forme solide dell'acqua, solo quella stabile a pressione atmosferica (esagonale I_h) è meno densa del liquido (Fig 9.4.3). Nei processi di congelamento di alimenti l'aumento di volume dell'acqua durante la solidificazione può provocare la rottura delle pareti cellulari e conseguente irreversibile deterioramento del cibo. Il problema può essere aggirato mediante un raffreddamento molto rapido che non dia il tempo alle molecole di assumere le posizioni di equilibrio all'interno della struttura esagonale del ghiaccio; esse, congelate approssimativamente nella medesima posizione che occupavano allo stato liquido, riducono al minimo l'incremento di volume. Questo equivale a dire che a temperature molto più basse del congelamento la velocità di nucleazione prevale

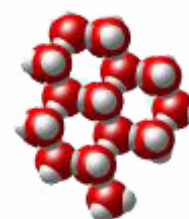
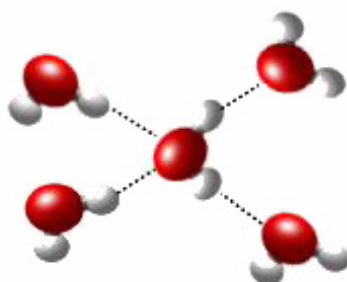
sulla velocità di accrescimento del cristallo favorendo strutture amorfe o semi-amorfe di nanocristalli (§10.21). Il massimo di densità a 3,98 °C svolge un ulteriore fondamentale ruolo naturalistico. Quando inizia l'inverno, l'acqua superficiale dei mari artici, raffreddandosi, diventa più densa e scende verso il fondo ove costituisce uno strato con temperature vicine a 4 °C. Contestualmente l'acqua del fondo affiora realizzando un fondamentale meccanismo di scambio. Quando poi la temperatura esterna scende abbondantemente sotto lo zero, è la superficie del mare a contatto con l'aria più fredda a ghiacciare per prima, mentre lo strato di fondo, nel quale sono concentrati i principi nutritivi delle acque superficiali, continua a brulicare di vita. Il rilascio del calore latente durante la fusione dell'acqua superficiale assicura, nel proseguire dell'inverno artico, la preservazione dello stato liquido per le acque del fondo. Dal punto di vista chimico l'acqua è caratterizzata dalla capacità di accettare e cedere protoni (anfotera o meglio anfiprotica). Queste proprietà, unitamente al grande potere solubilizzante, ne fanno un solvente di elezione, insostituibile per reazioni biochimiche, di laboratorio, ed industriali. Inoltre essendo un solvente assolutamente non inquinante, è il mezzo nel quale la 'chimica verde' consiglia di eseguire quante più reazioni è possibile.

Legame a idrogeno

nell'acqua:



nel ghiaccio:



4

Fig 7.4.1 L'acqua fornisce uno dei rari esempi di sostanze con uno stato solido meno denso del liquido (altri esempi sono il Bi ed il Ga); la forte direzionalità del legame a idrogeno favorisce la struttura esagonale con numerose cavità rispetto alle strutture compatte tipiche degli altri solidi molecolari. Nel ghiaccio esagonale (Ih) gli atomi di ossigeno tendono ad assumere la geometria tetraedrica **non distorta** (109,5° nessun lone pair).

CAPITOLO 8

I GAS

LO STATO GASSOSO

Lo stato gassoso è caratterizzato da interazioni intermolecolari (o interatomiche) non sufficienti a contrastare il movimento termico delle particelle $E_{coes} \ll E_{cin}$ (§7.1). Tale situazione determina uno stato rarefatto ove ha luogo un continuo e caotico movimento di particelle (*caos* è la radice del termine *gas*) le cui dimensioni sono molto inferiori alla mutua distanza media. Naturalmente il moto caotico causa, nonostante la rarefazione, un gran numero di urti tra particelle e tra particelle e pareti del recipiente. Il continuo rapido movimento e le ridotte interazioni tra particelle sono alla base delle caratteristiche dello stato gassoso che possono essere così riassunte: a) bassa viscosità; b) alta compressibilità; c) completa mutua miscibilità; d) assenza di forma e volume propri; f) grande velocità di diffusione e potere di penetrazione all'interno dei materiali. Osservazioni sperimentali condotte a cavallo del 1800 hanno dimostrato che è possibile descrivere il comportamento di questi gas sulla base di leggi 'classiche'. Queste leggi vincolano, tramite specifiche relazioni, le variabili di stato (P , V e T) di un sistema gassoso. Le leggi più note sono quelle empiricamente desunte da Boyle, Lavoisier, Charles, Avogadro. Il modello fisico-matematico noto come **teoria cinetica dei gas** fornisce un'interpretazione teorica del tutto consistente con il comportamento descritto dalle citate leggi sperimentali.

8.1 LEGGE DI BOYLE

A temperatura costante pressione P e volume V di un gas sono inversamente proporzionali:

$$P \cdot V = \text{costante.} \quad (8.1.1)$$

Graficamente la legge è rappresentata da archi di rami di iperboli equilateri in piani P vs V .

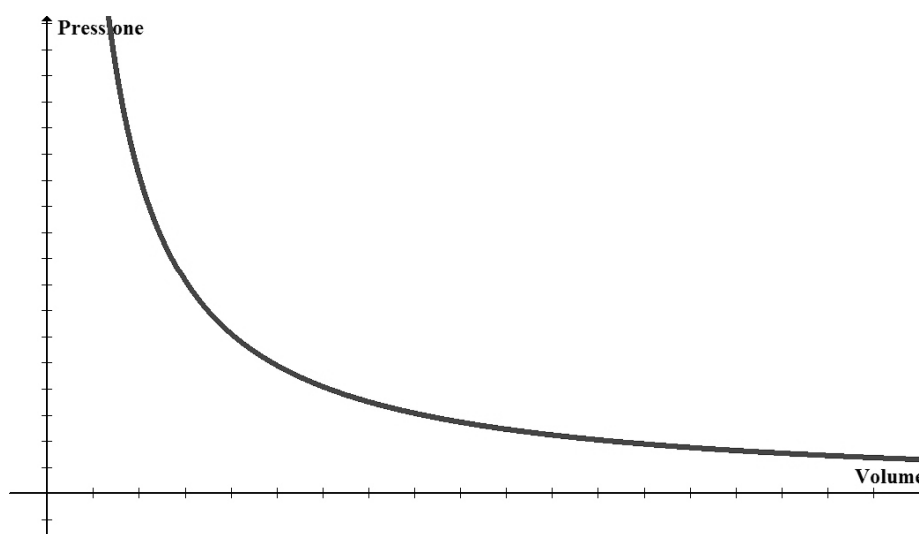


Fig 8.1.1 Diagramma della legge di Boyle.

8.2 LEGGE DI VOLTA - GAY-LUSSAC (1802)

Un gran numero di fisici tra il 1700 e il 1800 studiarono il comportamento dei gas. Per questo alcune leggi sono state indipendentemente formulate da differenti ricercatori. Ad esempio, la legge di **dilatazione termica isobara** (P costante) dei gas fu originariamente proposta in forma approssimata da Charles (1790) e Volta (1791), ma poi riformulata nella sua definitiva versione da Gay-Lussac (1802):

$$V(t) = V_0(1 + \alpha t); \quad (8.2.1)$$

con $V(t)$ volume a t °C; V_0 volume a 0 °C; α coefficiente di dilatazione termica che per tutti i gas è $(1:273) = 0,0693$. Graficamente la (8.2.1) è rappresentata da una retta in un piano V vs t (°C), la cui pendenza è $\alpha \cdot V_0$ (Fig 8.2.1). L'intercetta sull'asse delle ordinate rappresenta il volume (V_0) a 0 °C. L'intercetta sull'asse delle ascisse è -273 °C; essa rappresenta la temperatura alla quale il volume del gas ideale si annulla, e corrisponde allo zero nella scala delle temperature assolute (scala Kelvin). *Lo zero assoluto può, su questa base, essere definito come la temperatura alla quale il volume di un gas perfetto (§8.5) si annulla.*

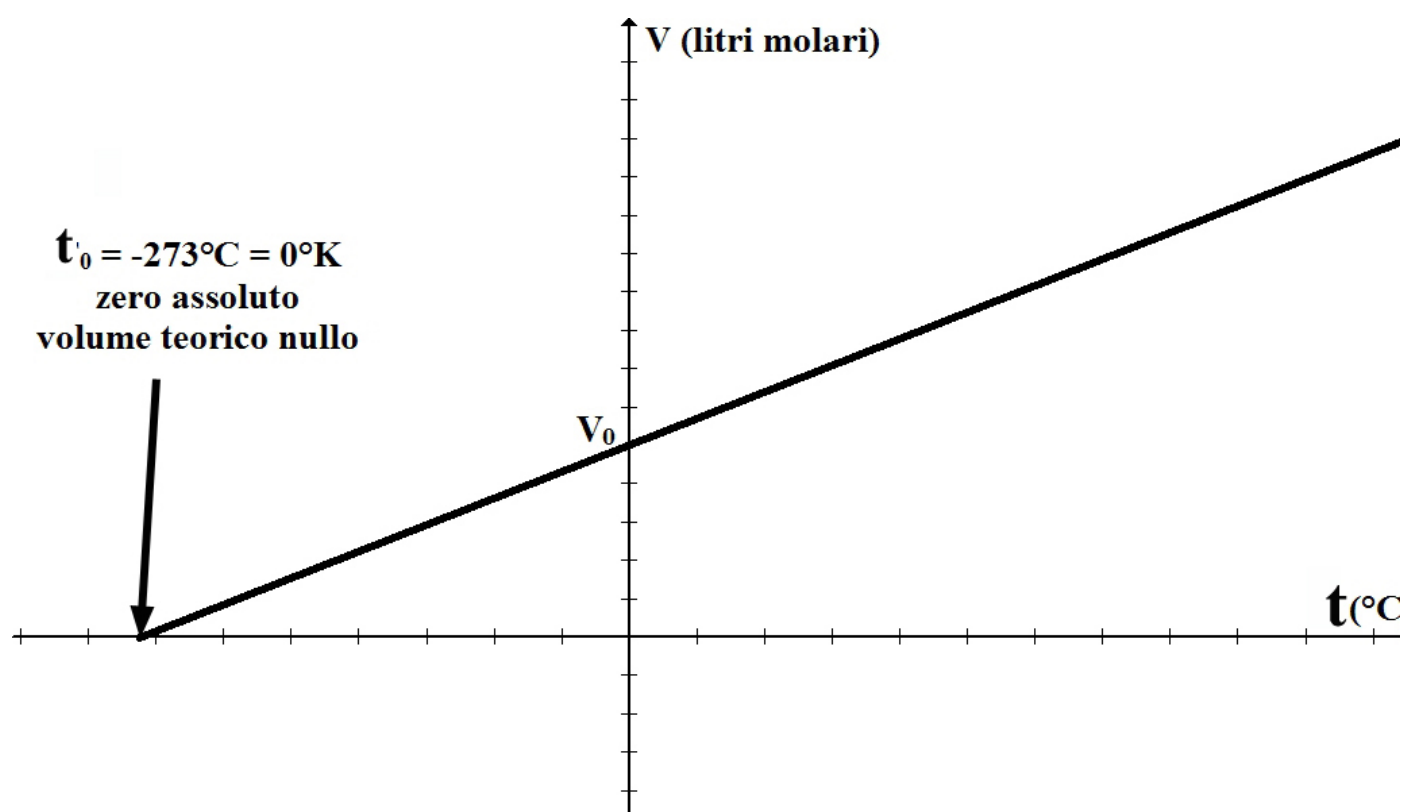


Fig 8.2.1 Diagramma volume-temperatura a pressione costante per un gas ideale.

8.3 LEGGE DI CHARLES

Definisce la dipendenza della pressione P dalla temperatura t ($^{\circ}\text{C}$) per trasformazioni isocore (V costante) di sistemi gassosi:

$$P(t) = P_0 (1 + \beta t); \quad (8.3.1)$$

con $P(t)$ volume a t $^{\circ}\text{C}$; P_0 volume a 0 $^{\circ}\text{C}$; β coefficiente di pressione pari per tutti i gas a $(1:273) = 0,0693$. La rappresentazione grafica di questa legge (Fig 8.3.1) è del tutto simile a quella di Volta Gay-Lussac. La deduzione grafica dello zero assoluto è analoga a quella descritta per il volume: l'intercetta sull'asse delle ascisse (a -273 $^{\circ}\text{C}$) rappresenta lo zero assoluto, che quindi può, su questa base, essere definito come *la temperatura alla quale la pressione di un gas perfetto (§8.5) si annulla*.

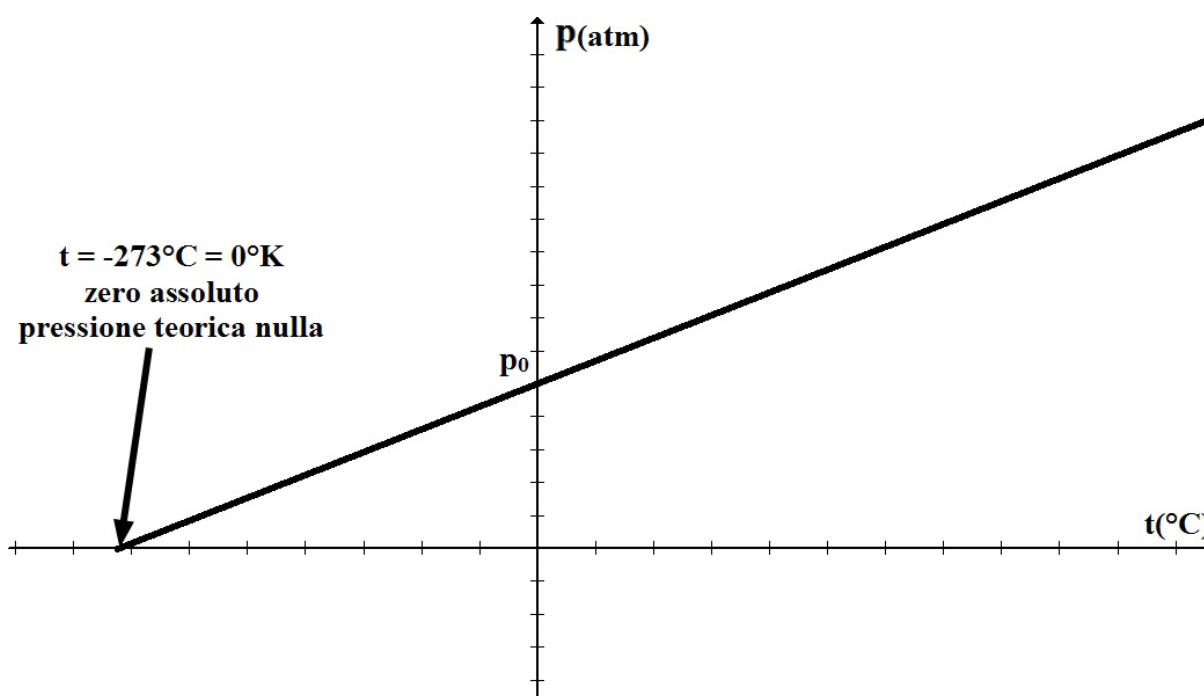


Fig. 8.3.1 Diagramma pressione-temperatura a volume costante per un gas ideale.

8.4 LEGGE DI AVOGADRO

“Volumi uguali di gas differenti, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.” (A. Avogadro, 1811)

Dalla legge consegue che una mole di sostanza gassosa, ad un definito valore di P e T , occupa sempre lo stesso volume, indipendentemente dal tipo di gas in esame. Quindi il volume occupato da una mole di qualsiasi gas in **condizioni normali (c.n.** per la fisica 0 $^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ atm) è uguale per tutti i gas. Tale volume è definito **volume molare standard** (V_M) ed è pari a $22,412$ L.

8.5 LEGGE DI STATO DEL GAS IDEALE. GAS REALI

Le leggi dello stato gassoso possono essere compendiate in un'unica equazione:

$$P \cdot V / T = \text{cost} \quad (\text{cost} = R \text{ per una mole di gas}). \quad (8.5.1)$$

La (8.5.1) stabilisce che per un sistema gassoso chiuso il rapporto $P \cdot V / T$ assume sempre un valore costante, pari, se il sistema contiene una mole di gas, ad R (**costante dei gas**). Il valore numerico di R , espresso in $L \cdot \text{atm} \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, è 0,0821. Tale valore, pur con qualche piccola differenza (deviazioni dalla idealità), è uguale per tutti i gas, per i quali quindi, opportunamente riarrangiando la (8.5.1), può essere scritta un'unica comune **equazione di stato**:

$$P \cdot V = R \cdot T; \quad (\text{eq. di stato per una mole di gas perfetto}) \quad (8.5.2)$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad (\text{eq. di stato per } n \text{ moli di gas perfetto}) \quad (8.5.3)$$

La costante R può essere anche riguardata come *‘il lavoro di espansione di una mole di gas riscaldato di 1 grado K contro una pressione costante di 1 atm’*. L'equazione di stato gassoso, originariamente ricavata da misure sperimentali, è stata in seguito confermata da considerazioni teoriche tramite lo sviluppo di un modello fisico-matematico noto come **teoria cinetica dei gas**. Le equazioni sono desunte sulla base di un comportamento **ideale** del gas, cioè di un gas che presenti i seguenti requisiti:

- **molecole puntiformi**, cioè prive di dimensioni reali;
- **urti intermolecolari elastici** con percorsi rettilinei tra urto ed urto;
- **assenza di interazioni intermolecolari**.

Il gas che presenta i suddetti requisiti è definito **gas ideale (o perfetto)**. Esso è ovviamente un'astrazione che non ha corrispondenza nella realtà fisica. I gas reali tanto più si avvicinano al comportamento 'ideale' quanto più le dimensioni delle molecole risultano piccole relativamente al volume occupato dal gas e quanto più deboli sono le interazioni intermolecolari (molecole puntiformi non interagenti). van der Waals ha proposto un'equazione empirica che permette di correggere le deviazioni dei gas reali dal comportamento ideale:

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = R \cdot T; \quad (\text{eq. di van der Waals per una mole di gas reale}) \quad (8.5.4)$$

$$(P + a \cdot n^2/V^2) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T; \quad (\text{eq. di van der Waals per } n \text{ moli di gas reale}) \quad (8.5.5)$$

In queste equazioni a e b sono costanti caratteristiche di ogni gas. Il termine $a n^2 / V^2$ è un fattore aggiuntivo correttivo della pressione dovuto alla cosiddetta **pressione interna o pressione di coesione** conseguenza delle forze intermolecolari attrattive sempre presenti nei gas reali. Al volume viceversa deve essere tolto il termine nb che quantifica l'aliquota di volume totale sottratta al moto molecolare dalle reali

dimensioni delle molecole. Tale termine volumetrico viene denominato *spazio escluso* o anche *covolume*, e corrisponde in realtà a circa 4-5 volte il reale volume fisico delle molecole. Le equazioni di van der Waals (8.5.4) e (8.5.5), pur essendo più accurate delle (8.5.2) ed (8.5.3), non sono ‘equazioni di stato’ di uso universale per lo stato gassoso, piuttosto sono rappresentative del comportamento di un singolo particolare gas (*a* e *b* cambiano da gas a gas).

8.6 DISTRIBUZIONI DI VELOCITÀ MOLECOLARI

Secondo il modello proposto dalla ‘teoria cinetica’ le molecole di un gas sono in continuo movimento caotico; per effetto degli urti le velocità delle singole molecole cambiano di continuo, ma a temperatura costante la loro energia cinetica totale resta costante e con essa resta costante la velocità quadratica media delle molecole in accordo con la equazione:

$$E_{CIN} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} RT; (\bar{v}^2 = \text{velocità quadratica media delle particelle}). \quad (8.6.1)$$

Questa equazione dimostra che la temperatura altro non è che una misura della energia cinetica media delle molecole. A temperatura costante la quantità totale di energia cinetica delle particelle di un sistema è costante, ma cambia istante per istante il modo in cui questa energia si ripartisce tra le particelle componenti (atomi, molecole o agglomerati che siano). Questo rende impossibile conoscere la velocità di una singola particella, ma, fissato un intorno di valori di velocità, consente di calcolare mediante analisi statistica le frazioni molari N_v/N_T ($N_v = n^\circ$ particelle con velocità v ; $N_T = n^\circ$ particelle totali) di particelle che assumono velocità comprese nell’intorno stabilito. I valori delle frazioni molari N_v/N_T corrispondono alle Probabilità (P) che quelle velocità molecolari vengano assunte. Velocità molto alte, o molto basse, risultano poco probabili, la gran parte delle particelle assume velocità prossime ai valori medi. Maxwell-Boltzmann hanno elaborato funzioni atte a rappresentare le distribuzioni di probabilità di velocità delle particelle; le Fig 8.6.1 e 8.6.2 riportano diagrammi di queste funzioni per due gas a varie temperature. Da notare che, per via della forma asimmetrica delle campane probabilistiche, le velocità medie sono sempre leggermente maggiori delle velocità più probabili (massimi delle curve). I risultati dell’analisi statistica, per la legge dei grandi numeri, saranno tanto più precisi quanto più numerose sono le particelle componenti il sistema. L’area sottesa sotto ogni arco della curva rappresenta il numero di particelle che acquistano velocità comprese tra il minimo e il massimo delle velocità che delimitano l’arco. Se le curve sono riferite a medesimi sistemi chiusi, l’area sottesa sotto ogni isoterma è identica e rappresenta il numero di particelle totali del sistema. All’aumentare della temperatura le campane si abbassano e si allargano (la curva si schiaccia e si sposta verso destra, Fig 8.6.2). Si può fissare sull’asse delle ascisse un valore di velocità specifico v_A , e avere dal grafico un immediato riscontro qualitativo

del numero di molecole con velocità pari o maggiore di v_A , essendo questo numero proporzionale alle aree sottese sotto gli archi di curva compresi tra v_A e infinito.

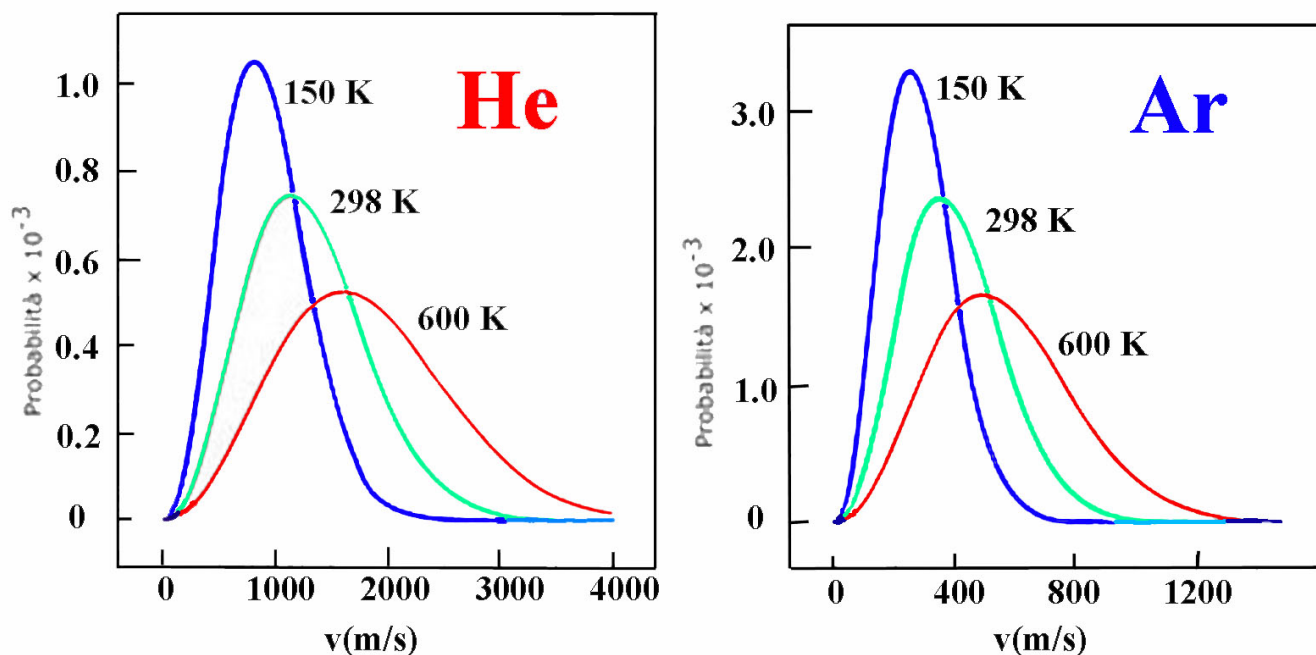


Fig 8.6.1 Distribuzione di probabilità di velocità per due gas (He e Ar) a tre differenti temperature. Identico andamento si osserverebbe se alla probabilità P fosse sostituita la frazione molare N_v/N_t .

La Fig 8.6.2 evidenzia che il numero di particelle che acquistano velocità pari o maggiore di v_A cresce esponenzialmente con la temperatura. Bruciature su pelle o altro ad opera di un gas sono provocate da una piccola frazione di molecole ‘calde’ (nella estrema coda delle curve), non già dal preponderante numero di particelle residue di velocità alta o medio-alta.

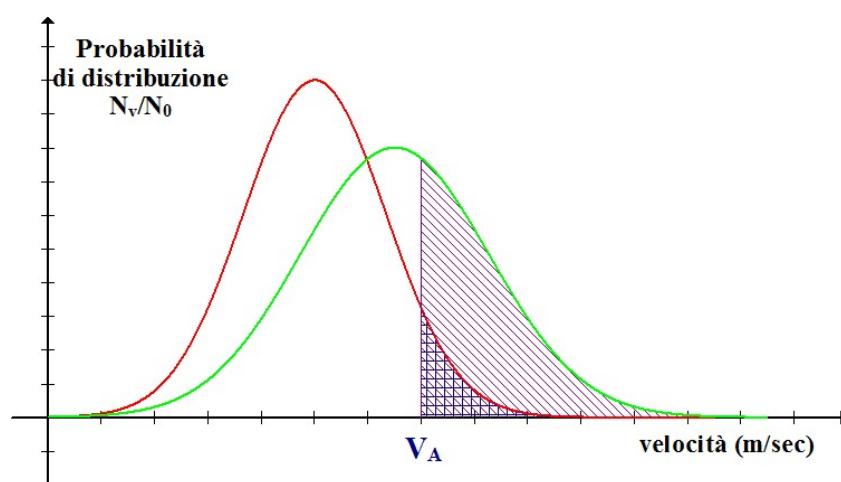


Fig 8.6.2 L'area sottesa tra gli archi di campana di isoterma e l'asse x per valori maggiori di v_A , è proporzionale al numero di particelle con velocità superiore a v_A . Tale numero è evidentemente maggiore per la curva verde che rappresenta la isoterma a temperatura più alta.

8.7 LEGGE DI GRAHAM

Le velocità di diffusione dei gas sono inversamente proporzionali alla radice quadrata delle masse molecolari (1829). $\bar{v}_1 \cdot \sqrt{m_1} = \bar{v}_2 \cdot \sqrt{m_2}$; (8.7.1, a)

La legge si ricava direttamente dall'equazione dedotta dalla teoria cinetica dei gas: $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} RT$. A temperatura costante due gas di massa rispettivamente m_1 ed m_2 dovranno avere la stessa energia cinetica e quindi velocità quadratiche medie v_1^2 e v_2^2 tali che il prodotto $m_1 \cdot \bar{v}_1^2$ sia uguale a $m_2 \cdot \bar{v}_2^2$ ed anche $\bar{v}_1 \cdot \sqrt{m_1} = \bar{v}_2 \cdot \sqrt{m_2}$; ovvero le velocità di diffusione sono inversamente proporzionali alle radici quadrate delle masse. In termini di tempi di diffusione, essendo questi inversamente proporzionali alle velocità, la legge di Graham può essere alternativamente così enunciata: *i tempi di diffusione di un gas sono direttamente proporzionali alle radici quadrate delle masse*. In termini matematici:

$$t_1/\sqrt{m_1} = t_2/\sqrt{m_2} . \quad (8.7.1, b)$$

8.8 LEGGE DI DALTON DELLE PRESSIONI PARZIALI

La pressione totale di una miscela gassosa è la somma delle pressioni parziali dei singoli gas componenti:

$$P_{TOT} = P_A + P_B + P_C + P_D + \dots + P_N = \sum_{I=A \rightarrow N} (P_I) ; \quad (8.8.1)$$

ove $P_A, P_B, P_C, P_D, \dots, P_N$ sono le pressioni parziali delle sostanze componenti il miscuglio, ovverosia la pressione che il gas A, B, C, D, ecc., eserciterebbe se fosse l'unico componente del sistema. La pressione parziale del componente A è definita dal prodotto $P_{TOT} \cdot \chi_A$ ove χ_A è la frazione molare del componente A (e in generale per il componente i-esimo: $P_i = P_{TOT} \cdot \chi_i$).

NB: la frazione molare è il rapporto tra il n° di moli di un componente di una miscela ed il n° di moli totali della miscela (§9.6).

8.9 DIAGRAMMA DI ANDREWS

Ogni gas può essere liquefatto (e quindi solidificato) perché è sempre possibile raggiungere una temperatura cui corrisponda una $E_{CIN} < E_{COES}$. Esiste per ogni gas una **temperatura critica** intesa come *temperatura al di sopra della quale non è possibile liquefare il gas neanche sottoponendolo a pressioni altissime*. I domini che definiscono i confini dell'equilibrio gas-liquido per **gas reali** sono rappresentati dai

diagrammi di Andrews. Ogni singola curva del diagramma rappresenta trasformazioni isoterme di un gas in un piano P vs. V . A temperature molto più alte della critica (T_c), l'isoterma è il classico arco di ramo di iperbole equilatera previsto dalla legge di Boyle (vedi Fig 8.1.1), ma via via che la temperatura si abbassa le deviazioni dei gas reali dal comportamento ideale diventano sempre più importanti sino ad arrivare al flesso che caratterizza la 'isoterma critica' ($T = T_c$) (Fig 8.9.1).

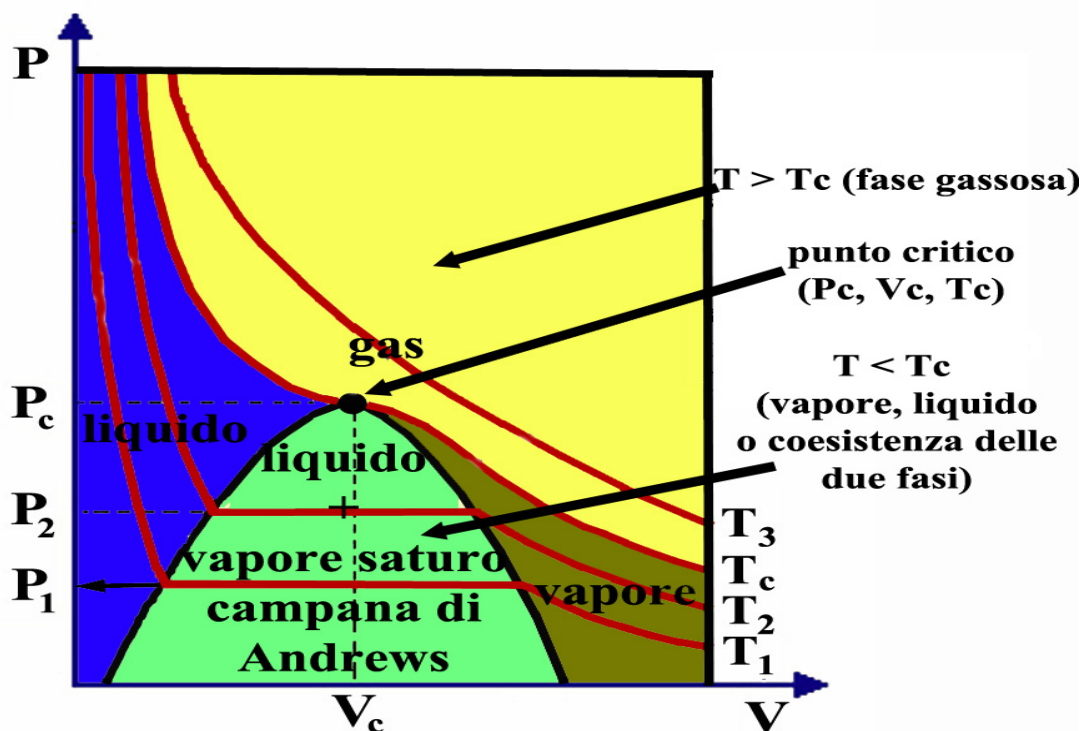


Fig 8.9.1 Diagramma delle isoterme dei gas reali in grigio: la campana di Andrews in grassetto delimita l'area in cui il liquido è in equilibrio col suo vapore saturo, mentre al di sopra della temperatura critica non può esistere la fase liquida.

Sotto la temperatura critica, le isoterme presentano caratteristici tratti orizzontali in corrispondenza dei passaggi di stato tra gas e liquido. Unendo tutte le estremità dei tratti orizzontali si ottiene una curva a campana, detta di Andrews, che culmina con il punto di flesso dell'isoterma critica noto come punto critico. La campana e la isoterma critica ad essa tangente, delimitano nel piano P vs V quattro aree.

- 1) Al di sopra dell'isoterma critica, c'è il dominio dello stato gassoso (area gialla).
- 2) L'area di destra (marrone) sotto la T_c è quella del vapore insaturo (il gas può essere liquefatto aumentando la pressione).
- 3) All'interno della campana (area verde), esiste l'equilibrio liquido-vapore saturo.
- 4) A sinistra della campana (area blu), ma sotto la T_c la sostanza è allo stato liquido; la maggiore pendenza delle isoterme all'interno di questa area esprime la bassissima compressibilità dei liquidi. Il liquido è infatti uno stato 'condensato' all'interno del quale gli spazi vuoti tra molecola e molecola sono ridotti al minimo (§9.1).

CAPITOLO 9

PROPRIETÀ DEI LIQUIDI

9.1 STATO LIQUIDO

E' uno stato intermedio tra il solido ed il gassoso (ma più vicino al solido) per il quale l' E_{CIN} delle molecole è comparabile alla E_{COES} . In tale situazione le molecole sono libere di 'scorrere' le une sulle altre, senza mai (quasi mai!) sfuggire alle interazioni con le vicine. Un liquido può, come un gas, fluire, ma a differenza del gas ha un volume definito e delimitato da evidenti superfici di interfaccia con altre fasi fluide. Lo scorrimento delle molecole di un liquido può aver luogo grazie alla presenza di un limitato numero di *buche* o *lacune* che permettono il movimento delle molecole all'interno di una struttura altamente condensata. Il movimento può essere anche interpretato come continuo spostamento delle buche all'interno del liquido. Le interazioni intermolecolari invece limitano la capacità di scorrimento delle molecole incrementando la **viscosità** del fluido. In alcuni liquidi le interazioni possono arrivare a bloccare lo scorrimento dando luogo a materiali 'vetrosi' in apparenza solidi in realtà *liquidi sottoraffreddati* ovvero solidi amorfi mancanti di una struttura ordinata (il termine solido andrebbe rigorosamente riservato solo ai cristalli). I forti legami ad idrogeno di liquidi come l'acqua ed ancor più del glicerolo ($CH_2OH-CHOH-CH_2OH$) ostacolano lo scorrimento e rendono questi liquidi molto viscosi. La viscosità di un liquido è anche influenzata dalla forma delle molecole. Le lunghe catene lineari di idrocarburi danno infatti luogo a prodotti peciosi ad alta viscosità per effetto dell'intreccio che lega le une alle altre le molecole a guisa di spaghetti. A differenza dallo stato solido caratterizzato da un permanente ordine a lungo raggio, nei liquidi esiste un ordine a corto raggio che coinvolge un n° relativamente limitato di molecole in strutture ordinate (microcristalli) immerse in un mare di molecole disordinate. Ognuna di queste isole di strutture ordinate è soggetta a continuo sgretolamento e ricostituzione per via del prevalere ora della agitazione termica ora delle forze intermolecolari. Le buche facilitano il moto molecolare per cui le strutture ordinate si preservano più a lungo lontano da esse. Ordine e disordine comunque si alternano in un liquido come si conviene ad uno stato che rappresenta la transizione dallo stato di assoluto disordine del gas al perfetto ordine dei solidi. Un'importante conseguenza della mancanza di ordine a lungo raggio per lo stato liquido è il fatto che ad esso vengono genericamente associate caratteristiche di assoluta anisotropia. Questo tuttavia non è vero per tutti i liquidi. Alcuni di essi, a causa soprattutto di forme allungate e rigide, tendono ad assumere orientazioni parallele che l'agitazione termica non riesce a distruggere. In tali condizioni vengono a formarsi **cristalli liquidi** ovvero dei liquidi che assumono caratteristiche anisotropiche tipiche dello stato solido. Quella dei cristalli liquidi è un tipico esempio di **mesofase**, ovverossia di una fase con caratteristiche comuni a due differenti stati fisici.

Insieme alla **viscosità** ed alla **densità** (§1.4), vi sono almeno altre due fondamentali proprietà che caratterizzano i liquidi: la **tensione superficiale** e la **tensione di vapore**. Sono entrambe strettamente connesse alla particolare condizione che contraddistingue le molecole sulla superficie di un liquido, attratte dalle molecole 'interne' molto più di quanto non lo siano dalle esterne (le esterne sono allo stato di vapore che è molto meno denso del liquido, Fig 9.3.1).

9.2 TENSIONE SUPERFICIALE

Le molecole interne di un liquido sono attratte in modo uniforme dalle circostanti. La risultante media delle forze che agiscono su di esse è pertanto nulla. Diversa è la situazione per le molecole di superficie sulle quali agisce una forza risultante media che tende a riportarle verso il centro per effetto dell'attrazione da parte delle molecole sottostanti (Fig 9.3.1). Per questo i liquidi tendono a ridurre al minimo la superficie esposta. Tale superficie è piana e liscia per grandi quantità di liquidi soggetti alla gravitazione terrestre, diventa sferica in assenza di forza gravitazionale. Anche in presenza del campo gravitazionale piccole quantità di liquido tendono ad assumere forma sferoidale (le gocce) perchè la sfera presenta, a parità di volume, la minima superficie libera ed è conseguentemente la forma che assicura la minima energia potenziale. La tensione superficiale può essere definita come ***l'energia necessaria per aumentare la superficie di un liquido di un valore unitario***. Nel sistema SI si misura pertanto in J/m^2 ; tale energia è strettamente correlata alla entità delle interazioni intermolecolari. La tensione superficiale ha come conseguenza la formazione di una sottile pellicola sulla superficie del liquido. Alcuni insetti sono capaci di sfruttare l'alta tensione superficiale dell'acqua camminando sulla sua pellicola superficiale. La tensione superficiale è anche responsabile della formazione di menischi (dal greco $\mu\eta\nu\iota\sigma\kappa\omicron\varsigma$ = lunetta, piccola luna) particolarmente evidenti in stretti recipienti cilindrici di vetro in posizione verticale come le burette. Il menisco dell'acqua è concavo perchè le forze di coesione (tra molecole di H_2O) sono inferiori a quelle di adesione (tra molecole di H_2O e superficie del vetro). Per il mercurio liquido le forze di coesione prevalgono su quelle di adesione, conseguentemente il menisco è convesso. Si usa esprimere il fenomeno dicendo che il vetro è 'bagnato' dall'acqua, ma non dal mercurio (Fig 9.2.1).

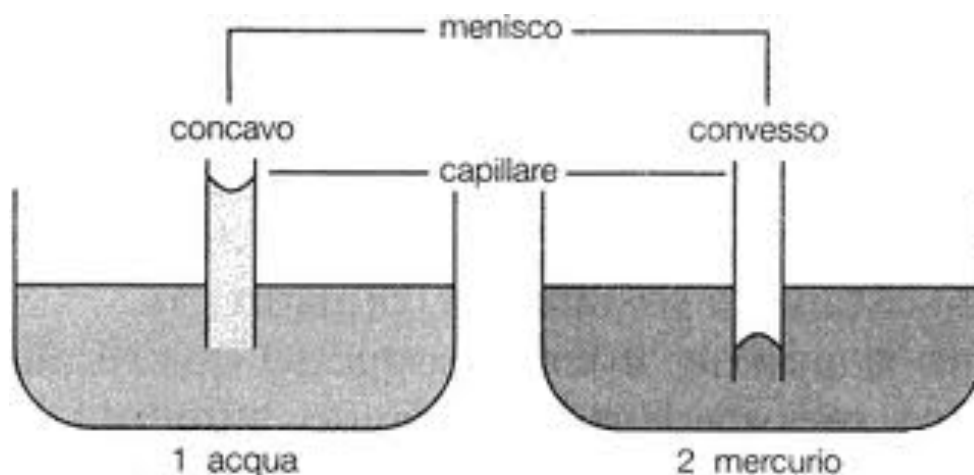


Fig 9.2.1 Differente comportamento di aderenza ad un capillare da parte dell'acqua (e di molte soluzioni acquose) e del mercurio: solo l'acqua può "risalire" un tubo stretto per il fenomeno della capillarità.

9.3 TENSIONE DI VAPORE

La Fig 9.3.1 è rappresentata la particolare situazione delle molecole superficiali di un liquido soggette ad una forza risultante diretta verso l'interno.

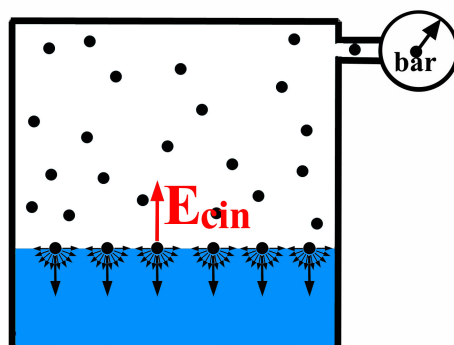


Fig 9.3.1 Rappresentazione delle particelle di un liquido in equilibrio col proprio vapore in un recipiente chiuso, il barometro misura la tensione di vapore.

L'agitazione termica tenderebbe a strappare queste molecole dalla fase liquida, ma l'attrazione delle molecole di liquido sottostanti tende a trattenerle. Le molecole del sistema bifasico, indipendentemente dallo stato fisico, sono dotate di una energia cinetica $E_{CIN} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$, che per una mole di sostanza diventa $E_{CIN} = \frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \frac{3}{2} RT$, con M massa molare della sostanza, \bar{v}^2 = velocità quadratica media. Ad una determinata temperatura l'energia cinetica rimane costante, ma la distribuzione statistica impone alle singole molecole continue variazioni di velocità (§8.6). Alcune molecole 'calde', dotate cioè di sufficiente energia cinetica, dallo strato superficiale del liquido si trasferiscono nel vapore; altre dal vapore ritornano al liquido perché troppo 'fredde' (lente) per sfuggire all'attrazione della fase condensata. In un recipiente chiuso tra liquido e vapore si stabilisce presto un 'equilibrio dinamico' caratterizzato da un continuo scambio di molecole tra fase liquida e vapore. Ad equilibrio raggiunto il n° di molecole che dallo stato liquido si trasferiscono al vapore è, nell'unità di tempo, uguale a quello delle molecole che dal vapore ritornano al liquido. Si definisce **tensione di vapore** la pressione che, ad una determinata temperatura, le molecole del vapore in equilibrio con il liquido esercitano **sulle pareti di un recipiente chiuso**. La dipendenza della tensione di vapore dalla temperatura è marcata. Le varie curve isoterme di distribuzione statistica della energia cinetica mostrano che, fissato un valore minimo per sfuggire all'attrazione del liquido, il n° di molecole che superano la energia di soglia cresce. L'incremento di temperatura pertanto determina da un lato lo spostamento dell'equilibrio liquido \rightleftharpoons vapore verso destra, dall'altro una maggiore E_{CIN} delle molecole. In accordo la dipendenza della tensione di vapore (proporzionale sia al n° di molecole in fase gassosa che alla loro E_{CIN}) dalla temperatura è di tipo esponenziale. In Fig 9.3.2 sono riportate curve di tensione di vapore di tre liquidi caratterizzati da legami

intermolecolari di intensità progressivamente crescente: etere dietilico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ed acqua (H_2O).

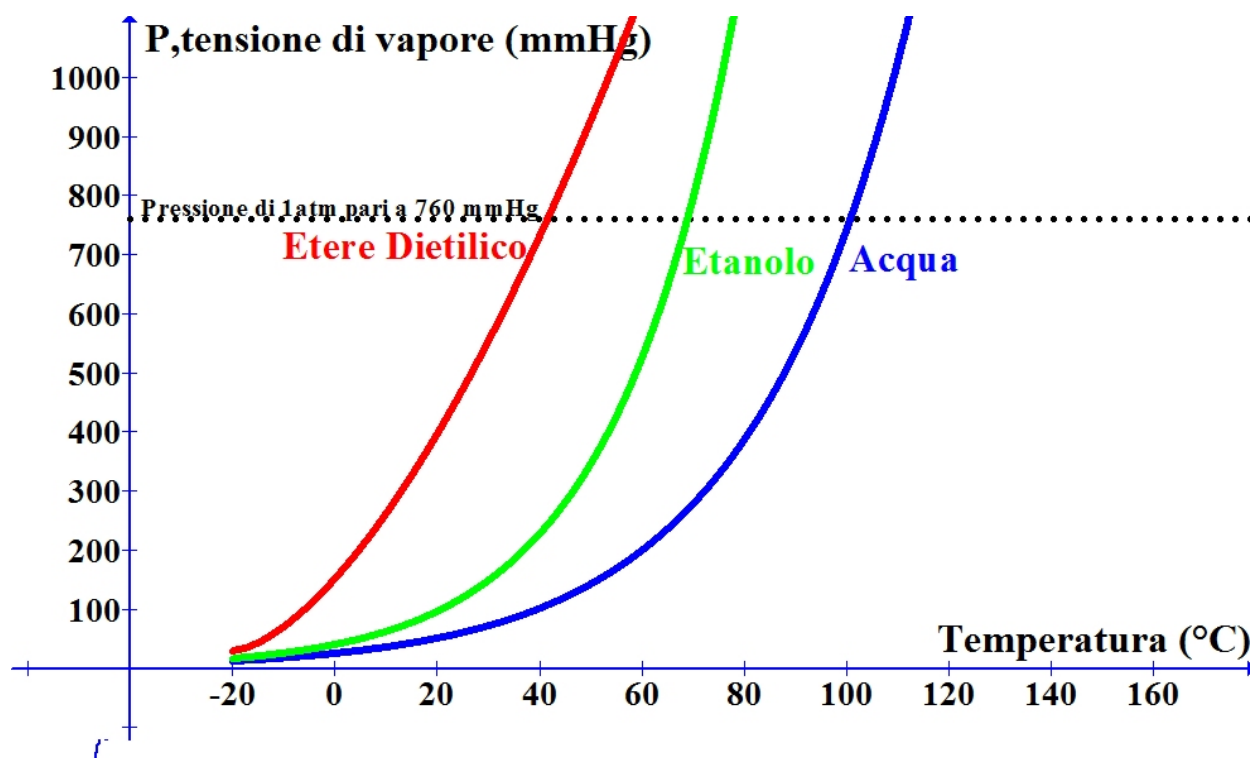


Fig 9.3.2 Tensioni di vapore di tre liquidi a varie temperature, la temperatura cui la tensione di vapore eguaglia 1 atm è anche la temperatura di ebollizione del liquido.

Le curve sono tanto più alte e ripide quanto più sono deboli le interazioni intermolecolari. Per il medesimo valore di temperatura la tensione di vapore varia nell'ordine etere dietilico > alcole etilico > acqua. Un ruolo cruciale in questa successione è svolto dai **ponti a idrogeno** intermolecolari, assenti nell'etere, moderatamente presenti nell'alcole, fortissimi nell'acqua. In Tab 9.3.1 sono riportate le tensioni di vapore di una serie di sostanze liquide tra 0 e 90 °C. L'acqua (come gli altri liquidi) evapora dal liquido anche a temperature molto più basse di quella alla quale bolle (evapora, o meglio sublima, con notevole efficienza anche dallo stato solido). **Un liquido entra in ebollizione quando la sua tensione di vapore eguaglia la pressione esterna**: in tali condizioni il passaggio di stato diventa tumultuoso perché il salto dalla fase liquida al vapore coinvolge non solo molecole superficiali, ma anche molecole 'interne'. Le bolle sono la manifestazione del passaggio allo stato di vapore di molecole interne al liquido. Il fenomeno ha luogo quando la pressione di vapore eguaglia la pressione esterna. Dai dati della Tab 9.3.1 si evince che l'acqua bolle a temperatura ambiente (25 °C), se la pressione esterna è 23,8 mm di Hg (0,03 atm). E' quindi importante distinguere tra temperatura alla quale una sostanza bolle (variabile), e **temperatura di ebollizione** (costante) che è, per definizione, **'la temperatura alla quale la sostanza bolle quando è sottoposta alla pressione di 1 atm'**, §9.4 (le temperature di ebollizione, pertanto, sono costanti caratteristiche e caratterizzanti delle varie sostanze).

Tab 9.3.1 Tensioni di vapore di alcuni liquidi (mmHg) a varie temperature.

Temperature (°C)	Acqua	Etanolo	Tetracloruro di carbonio	Benzene
0	2,1	5,6	19	15
25	23,8	59,0	114	94
60	149,4	352,7	451	389
90	525	1187	1122	1020

9.4 DIAGRAMMI DI STATO (O DI FASE)

Un diagramma di stato è la rappresentazione grafica dei limiti di esistenza dello stato solido, liquido o gassoso di una sostanza (o soluzione per sistemi omogenei a più componenti) in dipendenza delle condizioni di temperatura e di pressione cui è sottoposta. Il diagramma di stato dell'acqua è di particolare rilievo perché interpreta alcune delle fondamentali proprietà fisiche di questo 'prezioso' composto. In Fig 9.4.1 le curve in grassetto nero che delimitano i campi di esistenza delle fasi dell'acqua, sono denominate **confini di fase** o **curve di equilibrio**. Queste curve infatti definiscono punto dopo punto le condizioni di equilibrio tra fasi confinanti. Le relazioni esistenti tra n° delle fasi ϕ , n° dei componenti indipendenti c , ed il n° delle variabili indipendenti v_i (dette anche varianze o gradi di libertà) di un sistema sono espresse dalla **regola delle fasi** o **regola di Gibbs**: $v_i = c - \phi + 2$ (2 rappresenta il n° delle variabili intensive, P e T , del sistema). Nel punto di incrocio delle 3 curve (detto **punto triplo**) si realizza la coesistenza stabile di 3 fasi, in tale punto l'applicazione della regola, per sistemi ad una componente (H_2O pura), stabilisce che il sistema sia invariante ($v = 0$); il punto triplo definisce valori invarianti di T e P , per l'acqua 273,16 K e $P = 0,06$ atm (610.6 Pascal). La coesistenza di 2 fasi stabili lungo le curve di equilibrio, permette di prevedere una varianza $v_i = 1$ (sistema monovariante); questo implica una corrispondenza biunivoca tra P e T : ad ogni valore di T corrisponde uno ed uno solo valore di P . Negli spazi interni alle curve l'esistenza di una sola fase stabile porta la varianza v_i a 2, il sistema è bivalente perché all'interno di queste aree è possibile far variare indipendentemente T e P . La corrispondenza biunivoca T/P lungo le curve di confine consente di ricavare la corretta definizione di temperatura di ebollizione e di fusione. Definiamo **temperatura di ebollizione di un liquido la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido assume il valore di 1 atm** (1,013 bar = 101.320 Pa), o anche la **temperatura alla quale liquido e vapore sono in equilibrio a $P = 1$ atm**. L'acqua ha una temperatura di ebollizione di 100 °C perché a tale temperatura ha una tensione di vapore di 1 atm. Essa può bollire a temperatura inferiore o superiore ai 100 °C se sottoposta a pressioni rispettivamente inferiori o superiori ad 1 atm. E' noto che ad alta quota la bassa pressione atmosferica fa bollire l'acqua sotto i 100 °C mentre nelle pentole a pressione la temperatura di ebollizione è più alta di 100 °C. Nello spazio vuoto non

esistono liquidi, la pressione è infatti così bassa (sotto punto triplo) da farli immediatamente evaporare o solidificare. Analogamente a quanto fatto per l'ebollizione, definiamo **temperatura di fusione la temperatura alla quale solido e liquido sono in equilibrio alla pressione di 1 atm** (liquido e solido per coesistere stabilmente debbono avere la stessa tensione di vapore). Queste definizioni rendono le temperature di ebollizione e di fusione proprietà fisiche costanti, caratteristiche di ogni sostanza. Per l'acqua, a $P = 1 \text{ atm}$, l'equilibrio solido-liquido si realizza solo alla temperatura di 273,16 K, leggermente inferiore al punto triplo; tale temperatura è stata convenzionalmente scelta come 0 della scala centigrada (storicamente costituita ponendo lo 0 ed il 100 in corrispondenza, rispettivamente, delle temperature di fusione e di ebollizione dell'acqua). La definizione grafica dei punti di fusione e di ebollizione può essere ottenuta dai diagrammi di stato tracciando una retta orizzontale (parallela alle ascisse) all'altezza del valore di 1 atm. La temperatura di ebollizione è individuata dalla intercetta di questa retta con la curva liquido-vapore, la temperatura di fusione dalla intercetta con la curva solido-liquido. Le curve di equilibrio hanno in genere pendenza positiva. Un'importante eccezione presenta il confine solido-liquido dell'acqua; la pendenza lievemente negativa di questa curva è dovuta alla peculiare proprietà dell'acqua di presentare una fase liquida più densa di quella solida (Fig 9.4.1). L'aumento di pressione favorisce la fase più condensata e pertanto abbassa la temperatura di fusione (principio di Le-Chatelier §10.2, proprietà dell'acqua §7.4).

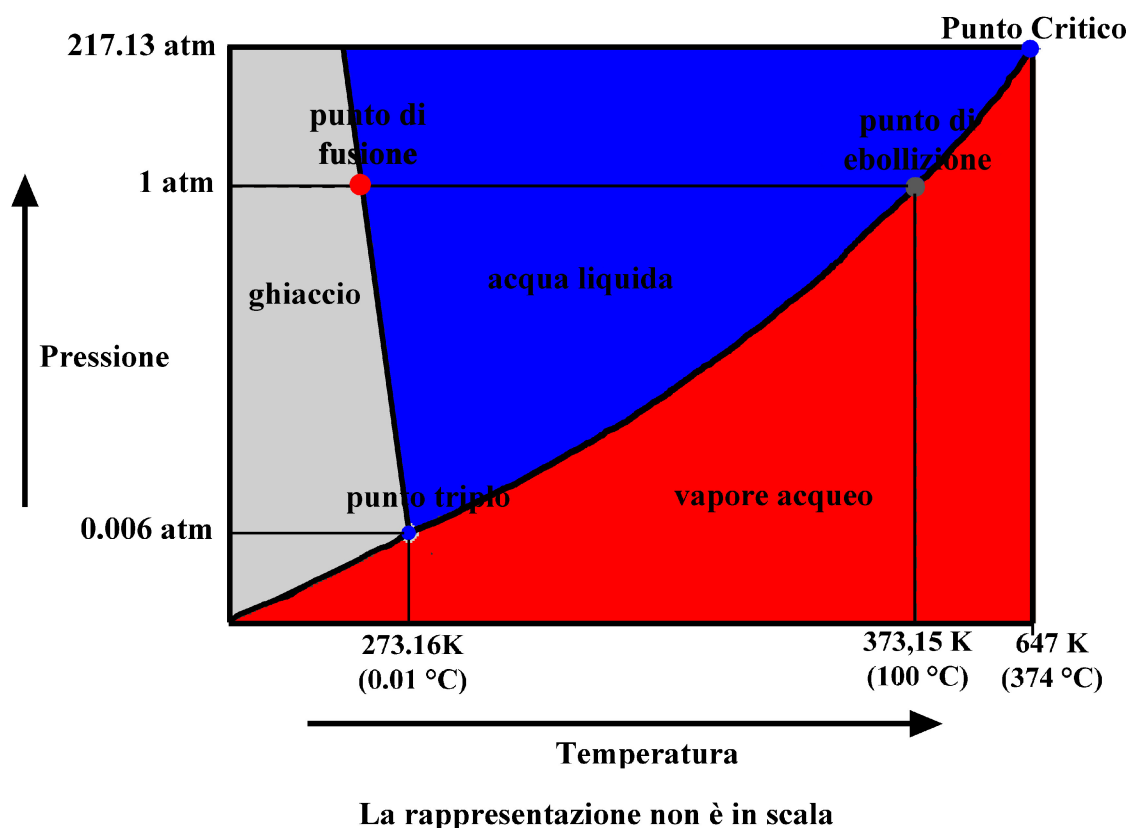


Fig 9.4.1 Diagramma di stato per H_2O (particolare). Una descrizione più completa in Fig. 9.4.3.

Il diagramma di stato della CO_2 (Fig 9.4.2) mostra alcune significative differenze da quello dell'acqua. Innanzitutto la curva liquido solido presenta, come per la gran parte delle sostanze, una pendenza positiva. Inoltre la coesistenza delle tre fasi (punto triplo) richiede una pressione di 5,1 atm ed una temperatura di -56°C (217 K).

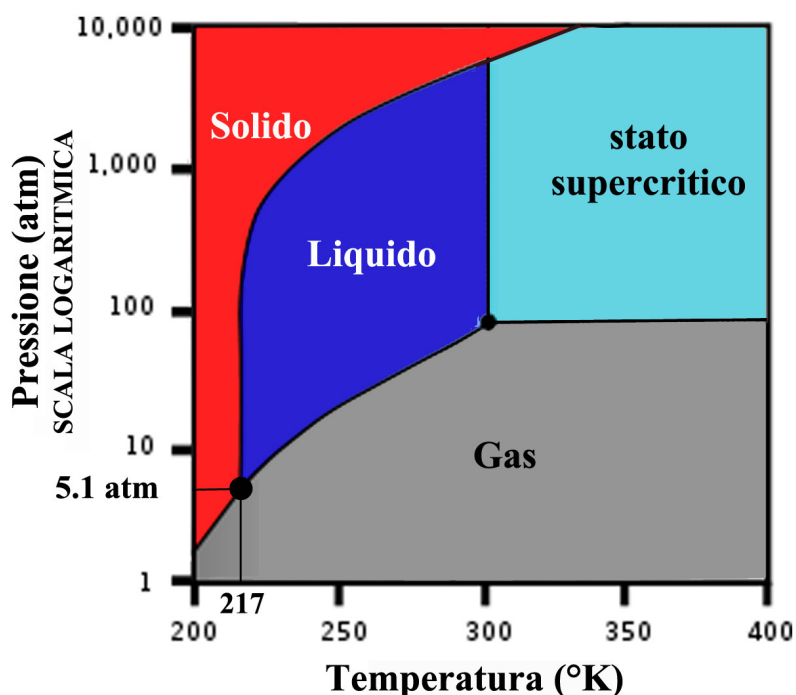


Fig 9.4.2 Diagramma di stato della CO_2 .

Questo significa che lo stato liquido della CO_2 esiste solo per pressioni più alte di 5,1 atm. Ad 1 atm la CO_2 può solo esistere come solido o gas, ed il solido si trasforma a temperatura ambiente in gas, ovvero sublima. Questa caratteristica consente di usare la CO_2 solida (ghiaccio secco) come refrigerante che non produce liquido ed è ampiamente sfruttata per preservare gelati, dolci ed in generale prodotti instabili a temperatura ambiente.

Molti dei grafici comunemente riportati nei testi destinati alla didattica dei corsi di base riportano solo una parte degli interi diagrammi di stato. Le curve solido-liquido, ad esempio, presentano, per valori elevati di pressione, una forte deviazione verso destra che porta l'area del solido ad occupare buona parte dello spazio superiore del diagramma. Questo vuol dire che, a pressioni superiori a 105 atm, sostanze come l'acqua e il diossido di carbonio si trovano allo stato solido anche a temperature elevate (Fig 9.4.2, 9.4.3). Un diagramma completo individua per l'acqua diverse fasi solide corrispondenti ad altrettante forme cristalline, di cui una sola (quella esagonale I che si forma alla P atmosferica) ha una densità minore dell'acqua liquida. Esso inoltre evidenzia che la curva di equilibrio gas liquido finisce in corrispondenza del punto critico; a T maggiori il sistema raggiunge uno stato supercritico, nel quale gas e liquido, di densità identica, sono indistinguibili (Fig 9.4.3)

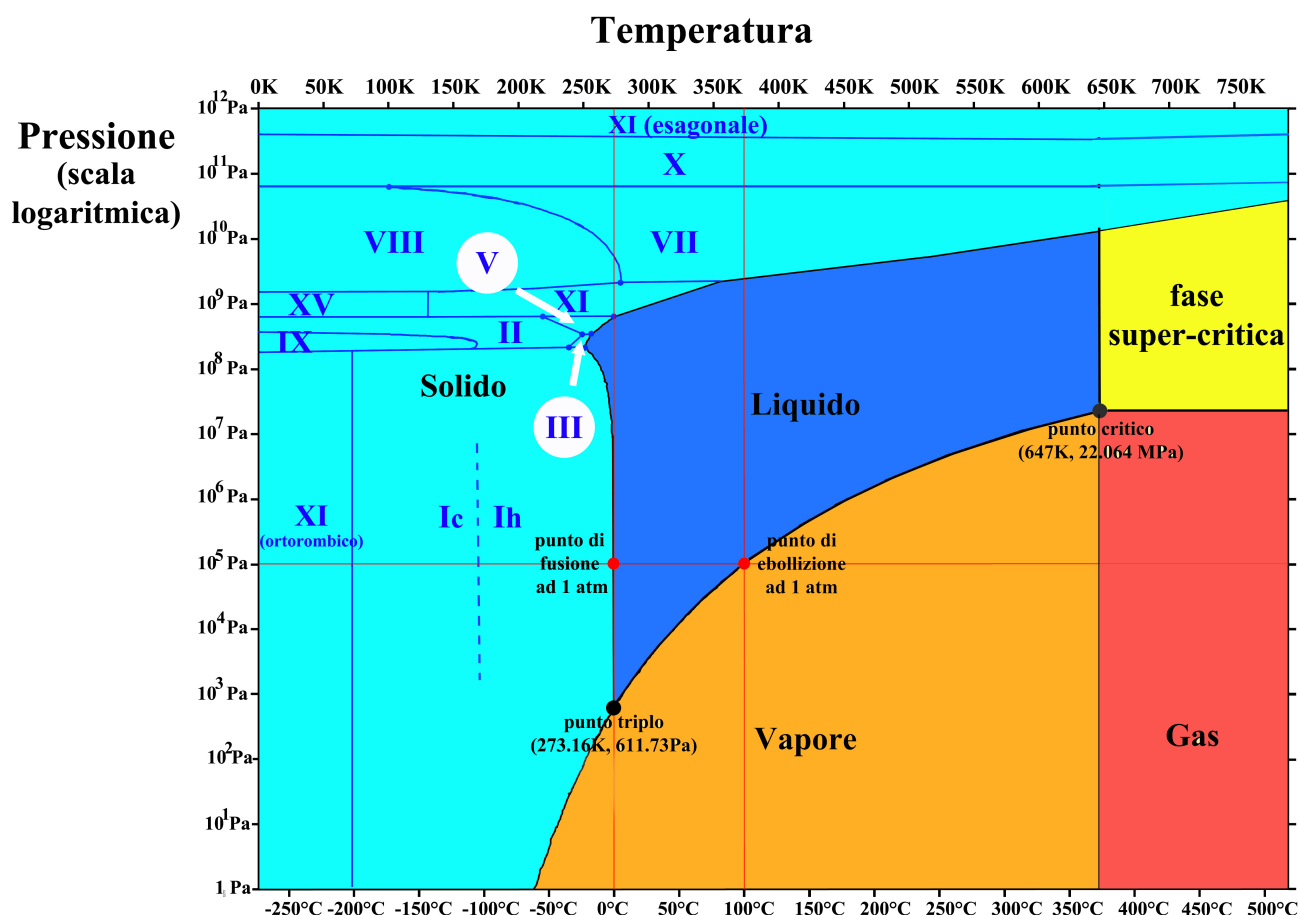


Fig 9.4.3 Diagramma di stato completo per H_2O . La scala logaritmica estende l'analisi ad un intervallo molto ampio di P , ma naturalmente modifica la curva rispetto alla Fig 9.4.1.

La fase super-critica riveste un grande interesse teorico e tecnologico perché le sostanze assumono in tale condizioni le proprietà dei liquidi e dei gas: capaci di penetrare e diffondere come gas all'interno di altri materiali, conservando le peculiari capacità solvatanti dei liquidi. L'estrazione della caffeina dal caffè mediante CO_2 supercritica è una brillante applicazione di queste caratteristiche: il fluido supercritico (FSC) penetra all'interno dei grani di caffè verde, estraendo rapidamente e con elevate rese la caffeina. Il precedente metodo richiedeva l'estrazione con diclorometano solvente fortemente tossico, inquinante e organoletticamente sgradevole. L'utilizzo di FSC è stato di recente introdotto anche nell'industria farmaceutica perché consente di estrarre con rese elevate, costi ridotti e minimo impatto ambientale, il principio attivo di numerose sostanze naturali. Un severo limite all'uso della CO_2 come FSC di estrazione, è la bassa polarità che la rende non adatta a solubilizzare sostanze polari. Una scelta alternativa la offre l'acqua eccellente solvente di sostanze polari; a causa della ridotta polarità nella fase supercritica l' H_2O costituisce anche, inaspettatamente, un buon solvente per sostanze organiche apolari insolubili nella 'normale' acqua liquida. Tra l'altro le sostanze organiche acquistano, in acqua supercritica, grande reattività utilizzabile per realizzare reazioni altrimenti impossibili.

9.5 PROPRIETÀ DELLE SOLUZIONI

Le soluzioni sono miscele fisicamente omogenee di 2 o più componenti. Nell'uso comune il termine di soluzione è spesso riservato a miscele che contengono un componente allo stato liquido in forte eccesso (spesso l'acqua) denominato solvente, nel quale sono sciolti altri componenti minori denominati soluti. Il processo di solubilizzazione di soluti solidi è già stato analizzato nel dettaglio per sali come NaCl o KCl (§6.12 e §7.3). In generale questo processo è governato dalle interazioni intermolecolari tra molecole di solvente e soluto e prevede la contrapposizione di due valori entalpici. Il primo, di segno positivo, è relativo al $-\Delta H_{RET}$ rappresenta l'energia necessaria per distruggere il reticolo cristallino del solido; il secondo, di segno negativo, è relativo alla solvatazione del soluto, cioè alla energia dei legami tra molecole di soluto e solvente. Presi singolarmente questi legami sono deboli, ma essendo molteplici i legami che ogni molecola (o ione) di soluto stabilisce con molecole di solvente l'energia complessiva di solvatazione può assumere valori altamente negativi. Tanto più i legami di solvatazione (idratazione) sono forti tanto più la sostanza risulta solubile. Il solvente di gran lunga più utilizzato dalla natura e dall'uomo è l'acqua, molecola polare con forte propensione a formare legami dipolo-dipolo particolarmente, se il soluto ne ha la possibilità, legami a idrogeno. Sostanze polari specialmente quando possono formare ponti H con molecole di solvente, si sciolgono molto bene in acqua. Olii, peci, catrami sono invece pressoché insolubili mentre si sciolgono facilmente nella benzina o nel CCl_4 , perché sia nel solvente che nel soluto le interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto sono dominanti. La regola d'oro per la solubilizzazione è 'similia similibus solvuntur'. La quantità di soluto che è possibile sciogliere in un liquido è in genere limitata. Anche composti ionici molto solubili in acqua quali NaCl, KCl ecc. raggiungono ad una determinata concentrazione le condizioni di saturazione. La ulteriore aggiunta di soluto solido alla soluzione determina la formazione di due distinte fasi: la liquida è una miscela omogenea di solvente saturo di soluto, la seconda è il solido non disciolto. Tra soluto in soluzione e soluto solido si stabilisce un equilibrio eterogeneo dinamico (§10.19). La solubilizzazione di sostanze ioniche in solventi polari (acqua) conferisce particolari proprietà elettriche alla soluzione (Cap 12). Tali sostanze danno luogo a dissociazione ionica con la conseguente formazione di **cationi** (ioni positivi) e **anioni** (ioni negativi). Sotto l'effetto di un campo elettrico gli ioni migrano in direzione dell'elettrodo di carica opposta: i cationi migrano verso il **catodo** (elettrodo negativo), mentre gli anioni migrano verso l'**anodo** (elettrodo positivo). Il composto che sciogliendosi dà luogo a soluzioni elettrolitiche è detto **elettrolita**. I sali in acqua danno luogo a completa dissociazione ionica, sono pertanto definiti **elettroliti forti**. Sono elettroliti anche gli acidi e le basi e si dicono forti se danno luogo dissociazione completa, deboli se la dissociazione è parziale (Cap 10).

9.6 CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

La concentrazione di una soluzione è un parametro fisico che definisce la quantità di un soluto disciolta in una determinata quantità di solvente. Nei sistemi multicomponenti ogni soluto ha una propria specifica concentrazione, diversa, in linea di principio, da quella degli altri. Riportiamo nel seguito le più comuni modalità di espressione di questo parametro.

Molarità (M): è il n° di moli di soluto sciolti in 1 L di soluzione*.

Da notare che la solubilizzazione di un soluto causa variazioni di volume della soluzione imprecisabili. La molarità, quindi, pur specificando la massa di soluto sciolta in un determinato volume di soluzione, non definisce in modo univoco il rapporto tra la massa di soluto e massa di solvente.

Formalità (F): è il n° di peso formula di soluto sciolti in 1 L di soluzione.

Per sostanze ioniche ed altri soluti non molecolari, le concentrazioni piuttosto che in molarità vengono a volte espresse in formalità (con il medesimo valore numerico ovviamente).

Normalità (N): il n° di equivalenti sciolti in 1 L di soluzione.

La più moderna terminologia tende a sostituire la normalità con la molarità, in quanto la normalità (espressa in equivalenti) richiede una reazione di riferimento. In altri termini il peso equivalente è espressione della stechiometria di reazione, e può per la medesima sostanza assumere valori differenti se impiegata in reazioni diverse.

Molalità (m): è il n° di moli di soluto sciolti in 1 kg (oppure 1000 gr) di solvente.

La massa di soluto è riferita a quella del solvente (a differenza dalla molarità nella quale il riferimento è al volume di soluzione), questo univocamente esplicita il rapporto tra massa di soluto e massa di solvente.

Per cento in peso (%): sono i g di soluto sciolti in 100 g di soluzione.

Anche in questo caso il rapporto tra massa di soluto e massa di solvente è univocamente espresso.

Frazione molare (χ o X): è il rapporto tra il n° di moli di soluto ed il n° di moli totali della soluzione.

Il rapporto può ovviamente assumere tutti i valori compresi tra 0 e 1; inoltre deve sempre verificarsi che la somma delle frazioni molari estesa a tutti i componenti di un sistema deve essere uguale ad 1. Anche questa modalità di espressione di una concentrazione esplicita, con esattezza, il rapporto tra la massa del solvente e quella dei singoli soluti.

* IUPAC ha di recente suggerito di sostituire **molarità** con **'concentrazione della quantità di sostanza'** o più semplicemente con **'concentrazione'** (simbolo *c*). Abbiamo preferito trascurare il suggerimento in favore della radicata tradizione.

9.7 SOLUBILITÀ DI GAS NEI LIQUIDI

La solubilità di un gas in un liquido segue, per valori di pressione non elevati, la nota **legge di Henry**: *A temperatura costante la solubilità di un gas in un solvente è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale.*

$$P_A = k_{(A-solv)} \cdot \chi_A ; \quad (9.7.1)$$

ove χ_A è la frazione molare del gas A; $k_{(A-solv)}$ è una costante di proporzionalità caratteristica del gas per un determinato solvente, P_A la pressione parziale del gas. La (9.7.1) può anche essere scritta come:

$$s_A = cost \cdot P_A ; \quad (9.7.2)$$

con s_A solubilità del gas. In accordo alla (9.7.2) la rappresentazione grafica della legge in un diagramma s_A vs P_A , presenta segmenti rettilinei che partono dall'origine degli assi (Fig 9.7.1), le pendenze corrispondono alle costanti di proporzionalità che caratterizzano la solubilità di ciascun gas in un determinato solvente. Il grafico immediatamente rivela che la solubilità di O_2 in H_2O è all'incirca doppia rispetto a quella dell'elio. La rapida diminuzione di pressione parziale di un gas causa un repentino abbassamento della solubilità. Il gas pertanto tende a liberarsi sotto forma di bollicine. E' quanto osserviamo stappando una bottiglia di acqua gasata. Un risvolto drammatico del fenomeno è l'embolia che si manifesta quando un sub è costretto a risalire rapidamente dalle profondità marine. Per diminuire i rischi nelle bombole di 'ossigeno' dei sub è attualmente in uso una miscela di O_2 ed He. La bassa solubilità dell'elio assicura una ridotta produzione di bollicine gassose nel corso della risalita dagli abissi, e quindi un ridotto rischio di embolie. Il problema delle embolie gassose è efficacemente contrastato in appositi presidi ospedalieri all'interno di camere 'iperbariche'. L'aumento di pressione rimuove l'embolo grazie al ripristino delle condizioni di solubilizzazione nel sangue delle bollicine di gas.

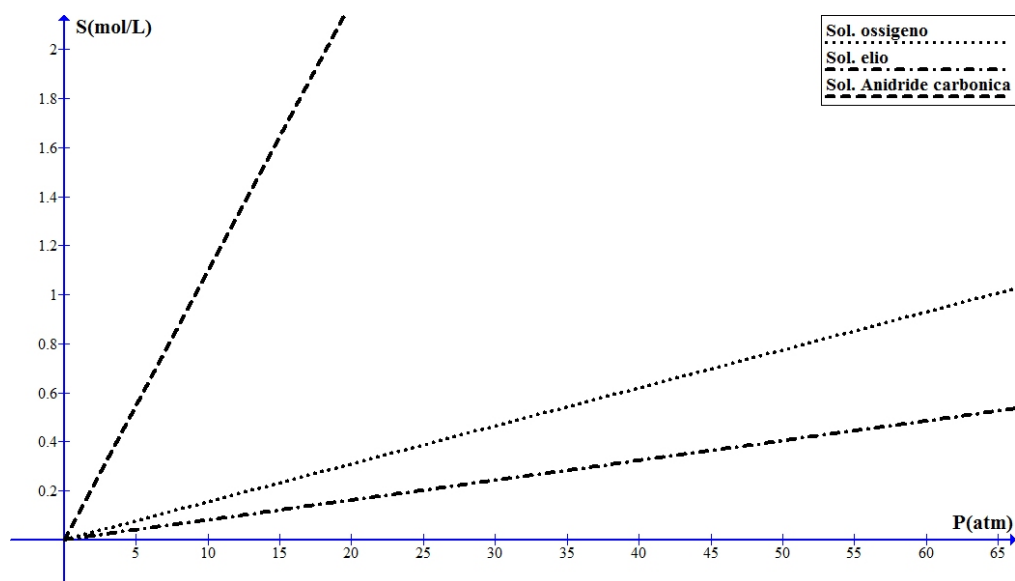


Fig 9.7.1. Diagrammi della solubilità teorica in acqua di alcuni gas in funzione delle pressioni parziali, le linee sono tratteggiate poiché ad alte pressioni vi sono importanti deviazioni sperimentali (quasi sempre negative) dalla legge di Henry.

La solubilizzazione di un gas, al contrario di quanto avviene per un solido ed in misura minore per un liquido, non implica rottura di strutture stabili caratterizzate da grande energia di coesione. D'altro canto il processo di solvatazione del gas è limitato perché la solubilizzazione comporta in buona parte riempimento degli spazi vuoti del liquido con molecole di gas. Pertanto più che i fattori entalpici (quasi assenti) risultano nel processo di solubilizzazione importanti quelli entropici. La solubilizzazione del gas comporta un piccolo aumento di ordine (entropia negativa) non solo per le molecole del gas 'costrette' ad insediarsi negli spazi vacanti del liquido, ma anche per le stesse molecole di liquido i cui gradi di libertà vengono limitati dalla presenza del gas. A entropia negativa corrisponde un $-T\Delta S$ positivo che opera nel senso di incrementare, con la temperatura, il ΔG (A.4) del processo di solubilizzazione, a scapito della solubilità del gas (vedi Fig 9.7.2). Ne consegue una dipendenza inversa della solubilità di un gas dalla temperatura. Un importante riscontro naturalistico di questa dipendenza inversa è dato dalla tumultuosa crescita del plancton nelle acque glaciali causato dalla maggiore quantità di O_2 disciolto in acqua fredda. L'abbondanza di plancton innesca una catena alimentare che rende le acque glaciali particolarmente ricche di fauna, in particolare, di grossi animali acquatici.

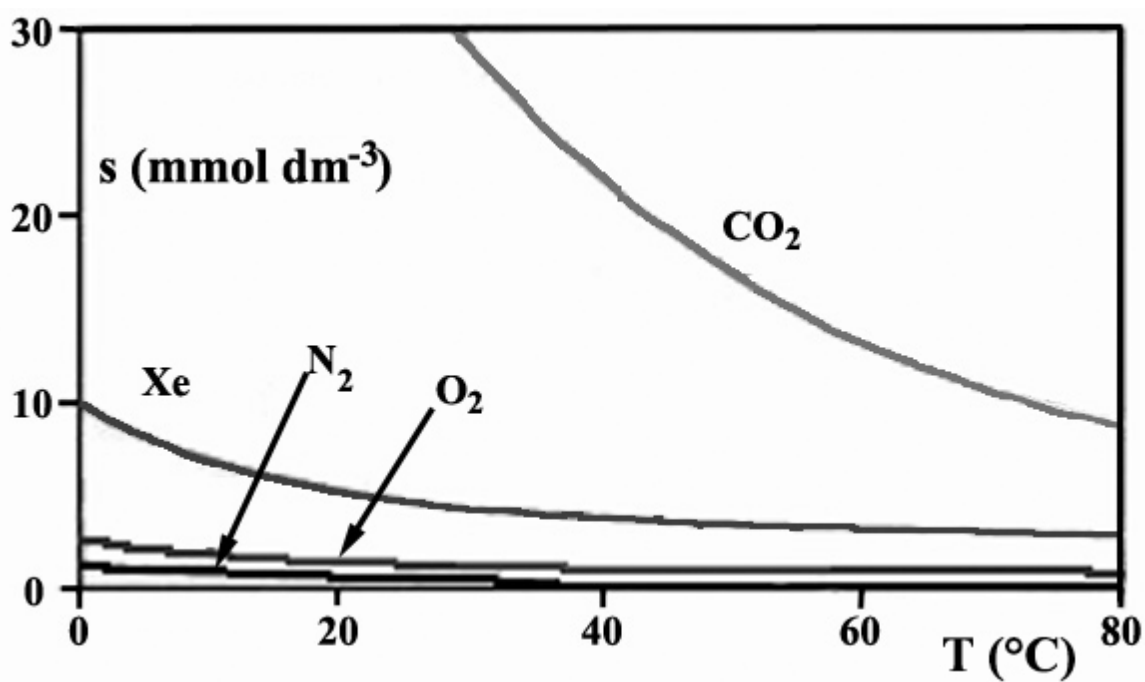


Fig 9.7.2 Rappresentazione dell'abbattimento della solubilità dei gas in H_2O all'aumentare della temperatura.

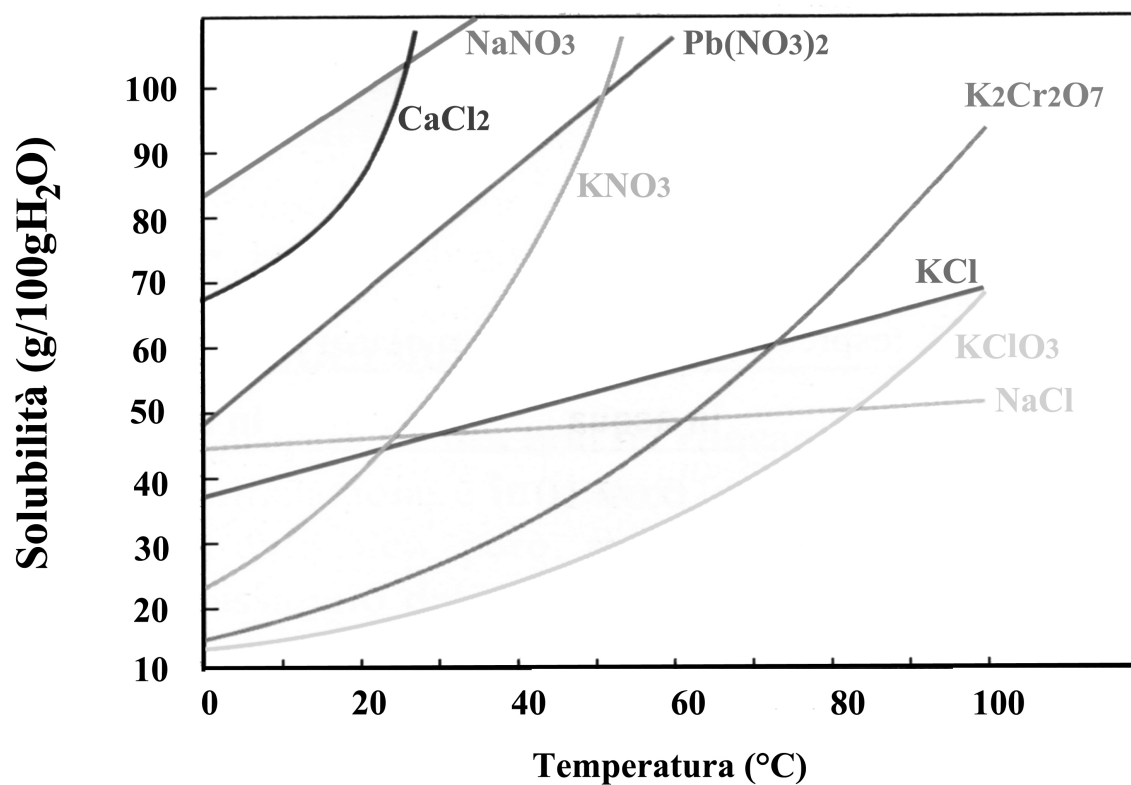


Fig 9.7.3 Rappresentazione del generale incremento della solubilità dei solidi ionici in H_2O all'aumentare della temperatura.

9.8 SOLUZIONI IDEALI

Per soluzioni ideali si intendono le soluzioni nelle quali le interazioni molecolari soluto-solvente sono identiche a quelle solvente-solvente e soluto-soluto. Nel primo caso i due componenti daranno luogo ad un miscuglio caratterizzato da una distribuzione assolutamente casuale di molecole, nel secondo all'interno della soluzione si creeranno aggregati di molecole omologhe. Naturalmente il comportamento delle soluzioni reali non corrisponde mai esattamente a quello delle soluzioni ideali, tuttavia soluzioni di liquidi con caratteristiche fisiche molto simili hanno comportamenti che si accostano molto a quello delle soluzioni ideali. Soluzioni di due liquidi, rispettivamente A e B, mostrano tensioni di vapore che sono la somma delle tensioni di vapore parziali di entrambi i componenti: $P_{TOT} = P_A + P_B$. Se i liquidi hanno comportamento ideale le pressioni parziali dei singoli componenti sono definiti dalla **legge di Raoult**, secondo la quale la pressione parziale di ciascun componente risulta eguale alla tensione di vapore del componente puro moltiplicata per la sua frazione molare; pertanto, indicando con P_A° e P_B° le tensioni di vapore dei componenti A e B puri e con χ_A e χ_B le rispettive frazioni molari, avremo:

$$P_A = P_A^\circ \cdot \chi_A = P_A^\circ \cdot n_A / (n_A + n_B); \quad P_B = P_B^\circ \cdot \chi_B = P_B^\circ \cdot n_B / (n_A + n_B);$$

$$P_{TOT} = P_A + P_B = P_A^\circ \cdot \chi_A + P_B^\circ \cdot \chi_B. \quad (9.8.1)$$

La descrizione grafica della legge di Raoult per una miscela ideale è riportata in Fig 9.8.1

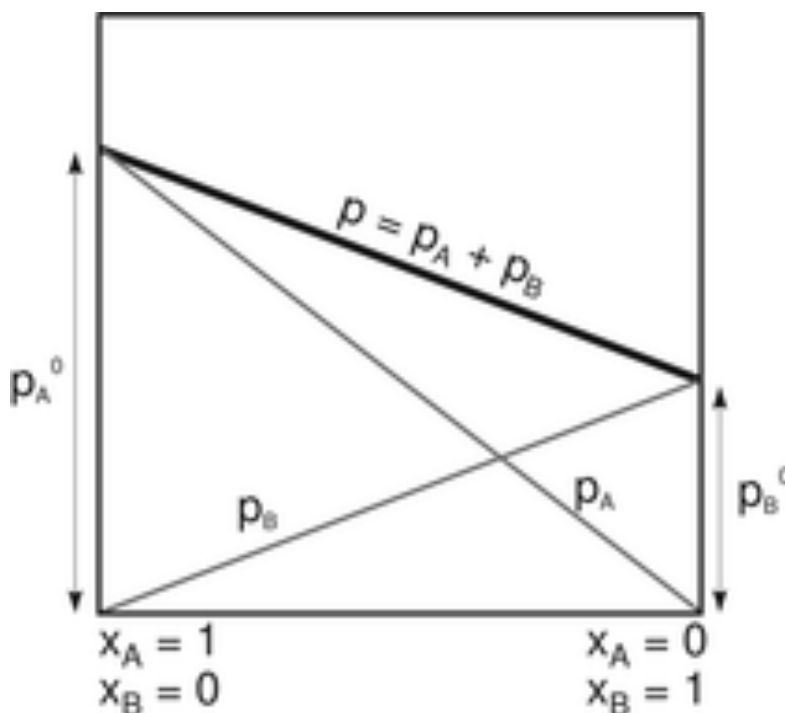
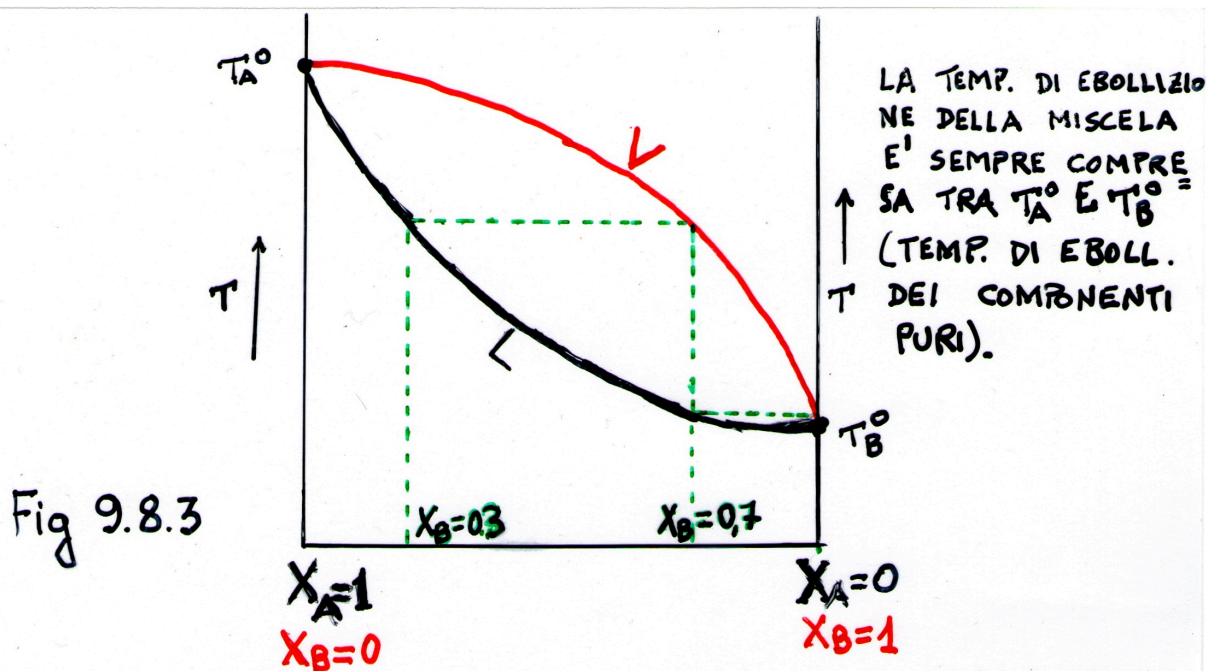


Fig 9.8.1 Legge di Raoult valida per soluzioni ideali.

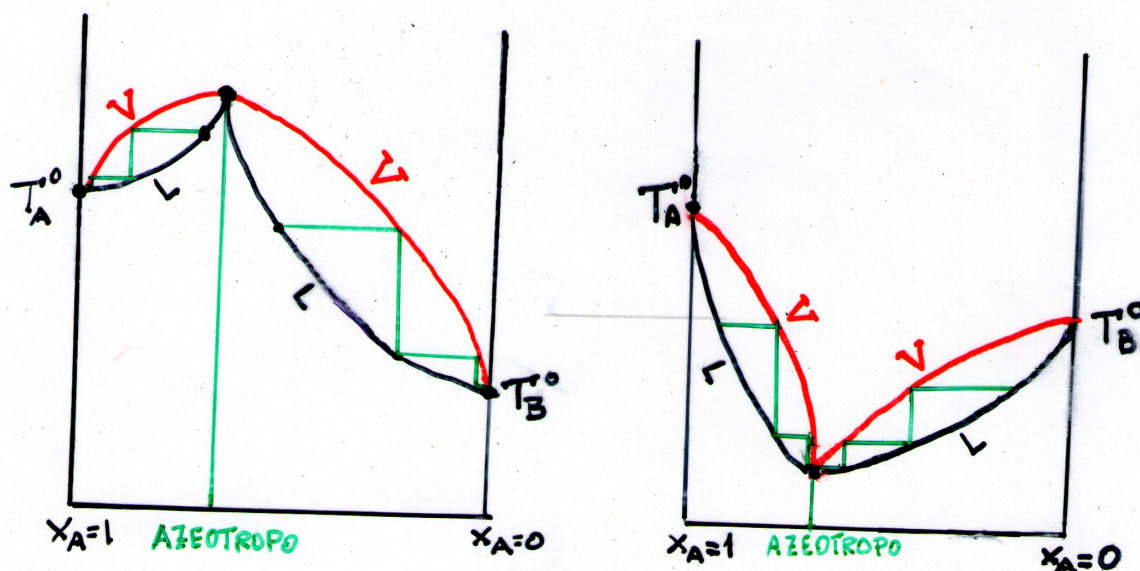
La temperatura di ebollizione della soluzione ideale di due liquidi avrà sempre un valore incluso tra le temperature di ebollizione dei due componenti puri. Una importante caratteristica di questi sistemi è che il vapore presenterà sempre una composizione più ricca del componente bassobollente B rispetto alla miscela liquida con cui è in equilibrio. Questa caratteristica viene sfruttata nella **distillazione frazionata** per ottenere la completa separazione dei due componenti; queste miscele vengono definite **zeotropiche** ($\zeta\acute{\epsilon}\epsilon\iota\nu$: bollire; $\tau\rho\acute{o}\pi\omicron\varsigma$: cambiamento, ovvero bollire con cambiamento). Condensando il vapore infatti si ottiene una miscela liquida arricchita in B che si mette in equilibrio con un vapore ulteriormente arricchito in B. Ripetendo numerose volte il processo di condensazione e successiva evaporazione si perviene all'ottenimento di un vapore che non contiene più il componente altobollente A. I passaggi di condensazione e successiva evaporazione vengono automaticamente eseguiti a varie altezze di una colonna di distillazione all'interno della quale la temperatura avrà un valore massimo ad altezza 0 (superficie del liquido nel pallone di distillazione) corrispondente alla temperatura di ebollizione della miscela, minima in corrispondenza della testa della colonna corrispondente alla temperatura di ebollizione del componente B puro. La temperatura a varie altezze corrisponderà alle temperature di ebollizione di miscele di composizione variabile (sempre più ricche di B col crescere dell'altezza) in accordo al diagramma di Fig 9.8.3. La condensazione dei vapori di B in un tubo refrigerato situato al di là del termometro sistemato sulla testa della colonna permette la separazione del liquido B puro mentre nel pallone di distillazione la miscela si arricchisce in A (Fig 1.3.1).

Miscele non ideali di due liquidi presentano comportamenti differenti da quelle ideali. Tipici diagrammi temperatura/composizione di queste miscele sono riportati in Fig 9.8.4. Le curve sono caratterizzate da minimi o da massimi di temperature di ebollizione che corrispondono a particolari composizioni delle miscele. In corrispondenza di questi massimi o minimi la miscela raggiunge una **composizione azeotropica** (dal greco: α :- non, privativo; $\zeta\acute{\epsilon}\epsilon\iota\nu$: bollire; $\tau\rho\acute{o}\pi\omicron\varsigma$: cambiamento, ovvero bollire senza cambiamento); dette miscele sono caratterizzate dal fatto che, alla temperatura di ebollizione, si mettono in equilibrio con vapori che hanno la stessa composizione dei liquidi. Miscele di queste composizioni bollono immutate non possono pertanto essere separate. Le miscele non ideali non consentono quindi una completa separazione dei componenti. Per curve con un massimo di temperatura di ebollizione, per esempio, se la composizione della miscela è diversa rispetto all'azeotropo, è possibile distillare il componente in eccesso puro mentre la miscela nel pallone di distillazione si arricchisce del secondo componente sino a raggiungere la composizione azeotropica (non ulteriormente separabile). In modo analogo per curve con minimi di temperature di ebollizione è possibile distillare miscele di composizione azeotropica, mentre nel pallone di distillazione rimane, puro, il componente in eccesso rispetto alla composizione azeotropica (Fig 9.8.4).



CURVA DELLE TEMP. DI EBOLLIZIONE DI UNA MISCELA A DUE COMPONENTI (IN NERO).
CURVA COMPOSIZIONE DEL VAPORE IN EQUILIBRIO CON IL LIQUIDO CHE BOLLE (IN ROSSO)

ALLA COMPOSIZIONE $X_B=0.3$ DEL LIQUIDO CORRISPONDE UNA COMPOSIZIONE $X_B=0.7$ DEL VAPORE, LA COMPOSIZIONE 0.7 DEL LIQUIDO PRODOTTO DALLA CONDENSAZIONE SI METTE IN EQUILIBRIO CON UN VAPORE A COMPOSIZIONE PRATICAMENTE $X_B=1$ DEL VAPORE (VERDE) ATTRAVERSO UNA SERIE DI PROCESSI DI EVAPORAZIONI E SUCCESSIVE CONDENSAZIONI SI SEPARA IL COMPONENTE PIÙ VOLATILE B.



CURVE CON MASSIMO E MINIMO NELLE TEMP. DI EBOLLIZIONE IN CORRISPONDENZA DI COMPOSIZIONI AZEOTROPICHE.

Fig. 9.8.4

9.9 PROPRIETÀ COLLIGATIVE DELLE SOLUZIONI

Sono definite colligative (dal latino *cum ligare* legare insieme) quattro proprietà delle soluzioni, **tutte dipendenti dal n° di particelle di soluto disciolte in una determinata quantità di solvente liquido**. La natura delle particelle non influenza queste proprietà esclusivamente determinate dal rapporto tra n° di molecole di soluto e n° di molecole di solvente. Le quattro proprietà colligative sono:

- **Abbassamento della tensione di vapore;**
- **Innalzamento ebullioscopico;**
- **Abbassamento crioscopico;**
- **Pressione osmotica.**

L'abbassamento di tensione di vapore causato da un soluto non volatile (legge di Raoult per $P_B=0$, §9.8) è all'origine delle 4 proprietà. L'abbassamento, proporzionale al n° di particelle di soluto per una determinata quantità di solvente, comporta infatti un innalzamento ebullioscopico (ΔT_e) ed un abbassamento crioscopico (ΔT_c), Fig 9.9.1. E' inoltre possibile dimostrare che la pressione osmotica di una soluzione è una diretta conseguenza del suo abbassamento di tensione di vapore.

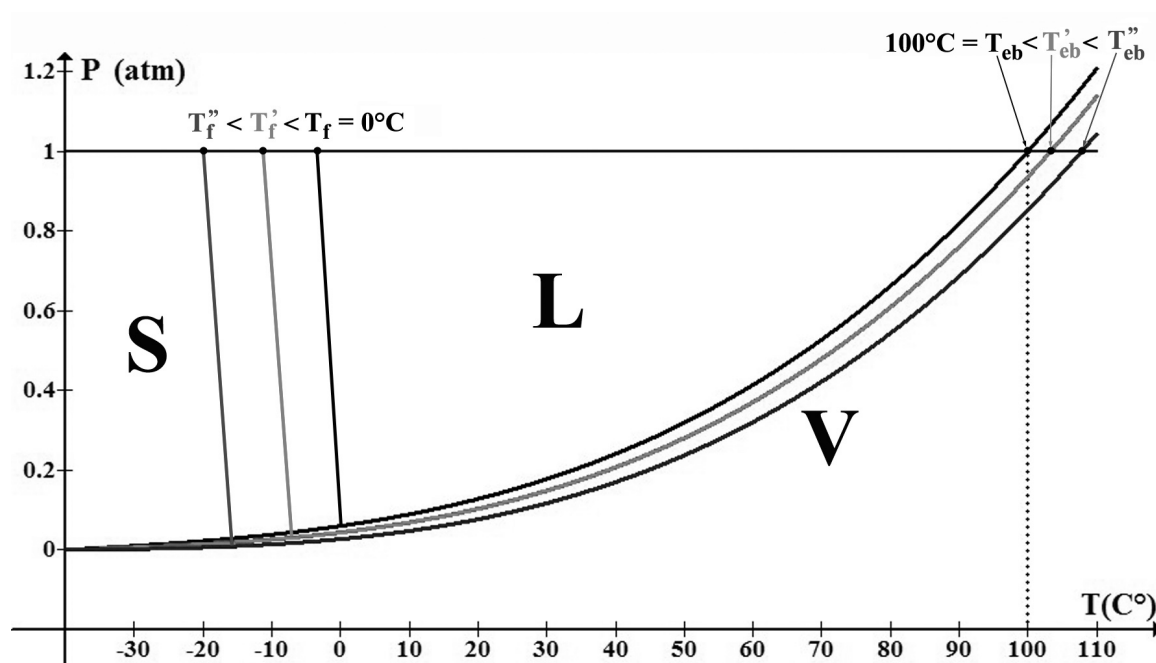


Fig 9.9.1 Diagramma di stato per l'acqua pura (linee in nero), e per soluzioni acquose di concentrazione C_1 (linea grigio chiaro) e C_2 (linea grigio scuro); $C_2 > C_1$.

Queste proprietà delle soluzioni furono descritte per la prima volta da van't Hoff (premio Nobel per la chimica 1901) che razionalizzò il fenomeno mediante le classiche equazioni che da lui prendono il nome:

$$\Delta T_e = K_e \cdot m; \quad (9.9.1)$$

$$\Delta T_c = K_c \cdot m. \quad (9.9.2)$$

ove ***m*** è la **molalità** della soluzione (moli soluto/kg solvente §6.6), ***K_e*** e ***K_c*** le costanti ebullioscopiche e crioscopiche del solvente, **ΔT_e** ed **ΔT_c** le variazioni di temperatura di ebollizione e fusione delle soluzioni. Le equazioni esplicitano una diretta proporzionalità tra innalzamento ebullioscopio (o abbassamento crioscopico) e concentrazione di soluto non volatile. ***K_e*** e ***K_c*** sono costanti fisiche caratteristiche per ogni solvente, indipendenti dalla tipologia dei soluti. Per l'acqua ad esempio la ***K_c*** è 1,86 K·mol·kg⁻¹ e la ***K_e*** 0,52 K·mol·kg⁻¹, ciò significa che una soluzione 1 molale di soluto non volatile, bolle a 100 + 0,52 = 100,52 °C e fonde a 0 - 1,86 = -1,86 °C. Lo stesso van't Hoff, tuttavia, si accorse che le sue equazioni risultano inadeguate per i **ΔT** di particolari soluzioni. Propose quindi di introdurre un termine correttivo "***i***", denominato coefficiente di van't Hoff, che le modifica come nel seguito:

$$\Delta T_e = K_e \cdot m \quad (9.9.1) \quad \text{diventa: } \Delta T_e = K_e \cdot m \cdot i; \quad (9.9.3)$$

$$\Delta T_c = K_c \cdot m \quad (9.9.2) \quad \text{diventa: } \Delta T_c = K_c \cdot m \cdot i. \quad (9.9.4)$$

Il coefficiente "***i***" assume valori approssimativamente unitari quando il soluto è un composto che non subisce dissociazione. Se al contrario è un elettrolita (§9.5) la dissociazione ionica comporta la formazione di un n° di particelle multiplo di quello previsto dalla formula molecolare. Con riferimento ad NaCl, la dissociazione di una 'mole' (più che di mole dobbiamo qui parlare di 'peso formula'), produce un n° di ioni pari a 2 volte il N° di Avogadro. L'abbassamento crioscopico di una soluzione 1 molale sarà quindi (1,86 · 1 · 2) = 3,72 K, prevedibile dalla (9.9.4) sulla base di un coefficiente di van't Hoff pari a 2. Per un sale come CaCl₂, che comporta la formazione di 3 ioni per dissociazione di ogni unità CaCl₂, il coefficiente "***i***" assume valori prossimi a tre. 1, 2, 3, *ecc.* sono tuttavia dei valori limite che il coefficiente ***i*** tende a raggiungere solo a diluizione infinita; i reali valori, all'aumentare della concentrazione, diventano progressivamente più bassi del teorico specialmente per le soluzioni di elettroliti (App 5). I valori di abbassamento crioscopico sono stati in passato spesso utilizzati per il calcolo dei ***PM*** di sostanze in soluzione (oggi sostituiti dalla spettrometria di massa). Un importante requisito del solvente in queste determinazioni è un alto valore di costante crioscopica. Particolarmente efficace risulta la canfora per via di una ***K_c*** straordinariamente elevata ≈ 40° kg · mol⁻¹.

Calcolo esemplificativo: Un campione di canfora pura ha una temperatura di fusione (T.F.) di 159,5 °C. 1,8 g di un composto non dissociato sciolti in 100 g di questo campione di canfora fusa abbassano di 4 °C la T.F.. Calcolare il ***PM*** del composto.

Svolgimento: $\Delta T_c = K_c \cdot m \cdot i$ con $m = g/PM$ per kg di solvente ed $i = 1$; per cui $\Delta T_c = K_c \cdot g/PM \cdot kg$. Risolvendo troviamo il peso molecolare (***PM***) del composto :

$$PM = K_c \cdot g / \Delta T_c \cdot kg; \text{ sostituendo i valori numerici: } PM = 40 \times 1,8 / 4 \times 0,1 = 180.$$

9.10 PRESSIONE OSMOTICA ED OSMOSI

Sono molto diffuse in natura (ma possono essere anche agevolmente preparate in laboratorio) delle membrane dotate di forellini sufficientemente piccoli da bloccare il passaggio delle molecole di soluto, ma grandi abbastanza da lasciar passare le molecole di solvente. Queste membrane sono dette 'semipermeabili' e regolano gli scambi tra tessuti di organismi animali e vegetali. Con il termine **osmosi** si intende il passaggio di molecole di solvente attraverso la membrana semipermeabile. Una esperienza largamente utilizzata per illustrare il fenomeno ed eseguire misure di pressione osmotica è rappresentata in Fig 9.10.1.

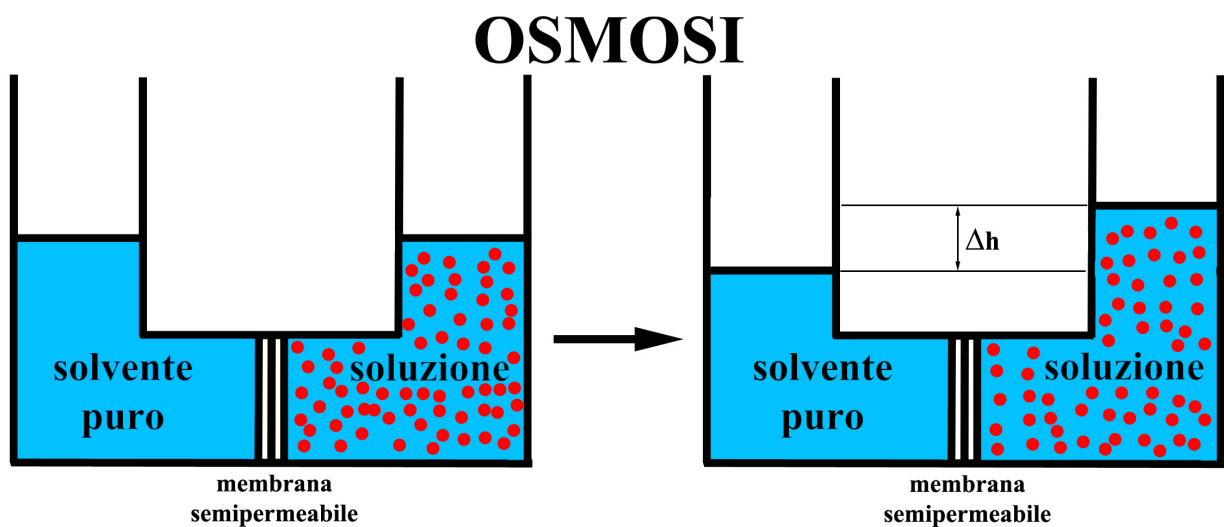


Fig 9.10.1 Rappresentazione dell'esperimento che quantifica la pressione osmotica.

Il tubo a due bracci risulta separato in due settori da una membrana semipermeabile posta al centro. Nel braccio di sinistra viene introdotto un volume noto di solvente puro; allo stesso modo, nel braccio di destra, viene versato un uguale volume di una soluzione. Per osmosi un certo volume di solvente tenderà a spostarsi dal braccio di sinistra a quello di destra, sicché, nonostante il livello nelle braccia del tubo fosse inizialmente uguale, la colonnina di liquido di destra tenderà ad alzarsi rispetto a quella di sinistra. Questo perché, pur essendo le molecole di solvente libere di attraversare la membrana in entrambi i versi, la velocità del trasferimento da sinistra a destra è inizialmente maggiore di quella del passaggio inverso ($v_1 > v_2$). Il trasferimento netto di solvente a destra provoca un progressivo aumento della pressione idrostatica che va a sua volta ad incrementare v_2 sinché detta velocità non raggiunge quella del passaggio nel verso opposto, v_1 . Ad equilibrio raggiunto le due velocità sono uguali perché la pressione idrostatica ovvero il rapporto tra il peso della colonna dislivello di liquido/superficie di insistenza, eguaglia la pressione osmotica (Π). Sulla base dell'uguaglianza tra pressione osmotica e pressione idrostatica possiamo calcolare la pressione osmotica sulla base dei seguenti calcoli:

$$\Pi = \frac{\text{peso colonna}}{\text{sezione colonna}} = \frac{(\pi \cdot r^2 h \cdot d)}{(\pi \cdot r^2)} = \Delta h \cdot d ; \quad (9.10.1)$$

la (9.10.1) esplicita il fatto che la pressione osmotica, nota la densità della soluzione d , può essere semplicemente calcolata dalla lettura del dislivello, indipendentemente dalla sezione del tubo.

NB La pressione osmotica andrebbe a rigore definita come la pressione che è necessario esercitare sulla soluzione per evitare il trasferimento di solvente (Fig. 9.10.1). L'osmosi determina una leggera diminuzione di concentrazione della soluzione per cui la stima mediante peso della colonna idrostatica (9.10.1) sarà relativa ad una soluzione leggermente più diluita di quella iniziale.

9.11 EQUAZIONE DI VAN'T HOFF PER LA PRESSIONE OSMOTICA

Van't Hoff ha proposto una interpretazione della pressione osmotica sulla base dell'analogia di comportamento tra sostanza in soluzione ed in fase gassosa. In entrambi i sistemi le molecole sono soggette ad agitazione termica e ad una sorta di pressione interna che le spinge ad occupare tutto il volume a disposizione. L'applicazione della teoria cinetica consente di dedurre per le soluzioni una legge del tutto analoga a quella dei gas, con l'unica differenza che la pressione osmotica delle molecole di soluto si esercita su una membrana semipermeabile piuttosto che sulle pareti del recipiente. Sostituendo nell'equazione di stato dei gas alla pressione P la pressione osmotica Π (p greca maiuscola) otteniamo:

$$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T ; \text{ ovvero essendo } n/V = M \text{ (molarità): } \Pi = M \cdot R \cdot T . \quad (9.11.1)$$

Esattamente come per le altre proprietà colligative anche la (9.11.1) necessita di un fattore correttivo quando il soluto dà luogo a dissociazione ionica. La (9.11.1) pertanto diventa:

$$\Pi = M \cdot R \cdot T \cdot i ; \quad (9.11.2)$$

il significato di i è identico a quello delle equazioni crioscopiche ed ebullioscopiche. Il prodotto $M \cdot i$ corrisponde di fatto alla concentrazione molare totale degli ioni, infatti ogni singolo ione così come ogni altra singola particella in soluzione si comporta ai fini osmotici come una molecola indissociata. Il prodotto $(M \cdot i)$ viene spesso denominato **molarità osmotica** ed indicato con M_o . La (9.11.2) diventa:

$$\Pi = M_o \cdot R \cdot T \quad (9.11.3)$$

Importanti fenomeni biologici, particolarmente rilevanti quindi per chiunque operi nel settore della salute, sono legati al processo di osmosi. Il plasma del sangue ed i globuli rossi in esso sospesi hanno una $\Pi = 7,65$ atm essenzialmente a causa del contenuto in NaCl. Quando i globuli vengono a contatto con una soluzione di H_2O che abbia una molarità osmotica minore di quella interna (soluzione **ipotonica**), la loro parete cellulare (membrana semipermeabile) lascia entrare molecole di H_2O . L'ingresso di acqua gonfia la parete del globulo sino a farla scoppiare (**emolisi**). L'intensa colorazione rossa che assume l'acqua utilizzata per lavare una ferita è dovuta alla rottura del globulo rosso ed alla fuoriuscita dell'emoglobina (complesso di Fe^{2+}/Fe^{3+} intensamente colorato in rosso) in esso contenuta. Se la soluzione nella quale i globuli rossi vengono sospesi ha una maggiore molarità osmotica (soluzione **ipertonica**), molecole d'acqua del globulo fluiscono all'esterno seguendo il gradiente di concentrazione. Il globulo si raggrinzisce. Le soluzioni con la medesima molarità osmotica sono dette **isotoniche**; sospeso in queste soluzioni il globulo mantiene inalterata la propria dimensione. Le soluzioni fisiologiche hanno una osmolarità molto simile a quella del plasma e del globulo rosso; in realtà si preferisce spesso utilizzare soluzioni lievemente ipertoniche. Una tipica soluzione fisiologica contiene 9 g di NaCl per litro di soluzione sterile, per una concentrazione 0,16 M (o meglio formale $F = 0,16$, §9.6); a 37 °C la soluzione ha una $\Pi = 8,14$ atm contro un valore di 7,65 atm del plasma ($M_o = 0,3$ vedi Es. 2). Esistono un gran numero di differenti soluzioni fisiologiche; in quelle utilizzate per veicolare farmaci endovena il cloruro di sodio viene parzialmente sostituito da glucosio per limitare inutili somministrazioni di ioni Na^+ dannosi per molti pazienti. Soluzioni fisiologiche all'uopo preparate raggiungono la medesima osmolarità complessiva $M_o = 0,32$ mol/L con 4,5 g di NaCl e 14,4 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6$). Da quanto esposto risulta evidente che iniettare in vena soluzioni ipotoniche, in particolare l'acqua distillata, può risultare letale.

Calcoli esemplificativi

1. L'acqua del mare contiene disciolti 35 g di NaCl per 1 L di soluzione. Calcolare la pressione osmotica del sale a 25 °C. La molarità M è uguale a $35/PM$. Essendo il PM di NaCl pari a 58,5 uma, $M = 35/58,5 = 0,60$ mol/L. Poichè NaCl è un elettrolita forte il suo coefficiente i è uguale a 2.

$M_o = 0,60 \times 2 = 1,20$ per cui sostituendo nella (9.11.3) i valori numerici:

$$\Pi = M_o RT; \quad \Pi = 1,2 \cdot 0,0821 \cdot 298 \text{ K} = 29,3 \text{ atm.}$$

2. Il plasma del sangue ha una pressione osmotica a 37 °C di 7,65 atm. Calcolare la molarità osmotica.

$$\Pi = M_o \cdot R \cdot T; \quad M_o = \Pi / R \cdot T = 7,65 / (0,0821 \cdot 310) = 0,3 \text{ mol/L.}$$

3. Calcolare la pressione osmotica di una soluzione contenente 90 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6$, $PM=180$) in 1 L di soluzione acquosa a 25 °C.

$$n \text{ (moli di glucosio)} = 90/180 = 0,5; \quad M = 0,5 \text{ mol/L;}$$

$$\Pi = M \cdot R \cdot T \text{ (} i = 1 \text{); } \Pi = 0,5 \cdot 0,0821 \cdot 298 = 12,2 \text{ atm.}$$

9.12 OSMOSI INVERSA

L'osmosi inversa è il processo che permette ad un solvente di attraversare una membrana semipermeabile in senso contrario al gradiente di concentrazione. Il processo ovviamente non è spontaneo in quanto la naturale tendenza del solvente sarebbe quella di trasferirsi verso la soluzione più concentrata, ma già nell'esperienza del tubo ad U abbiamo visto che ad equilibrio raggiunto la pressione idrostatica controbilanciava quella osmotica impedendo ulteriore trasferimento di solvente verso la soluzione. In altri termini questo significa che il trasferimento può essere contrastato mediante una opportuna pressione contraria. Se questa pressione opposta è maggiore della pressione osmotica è possibile realizzare l'osmosi inversa, cioè il passaggio del solvente dalla soluzione più concentrata verso la più diluita. L'osmosi inversa è industrialmente sfruttata per ottenere dall'acqua marina acqua dolce utile per l'irrigazione o anche da bere. L'acqua marina (vedi esercizio n°1 precedente) ha una pressione osmotica di 29,3 atm. Una pressione superiore a 29,3 atm può quindi spingere l'acqua ad attraversare la membrana semipermeabile in senso contrario al gradiente di concentrazione andando ad arricchire una soluzione di acqua dolce. Piccole apparecchiature in grado di fornire, sfruttando l'energia solare, 4-5 L di acqua potabile al giorno dall'acqua del mare mediante osmosi inversa, sono oggi in dotazione ad alcune scialuppe di salvataggio per assicurare provviste d'acqua da bere ai naufraghi.

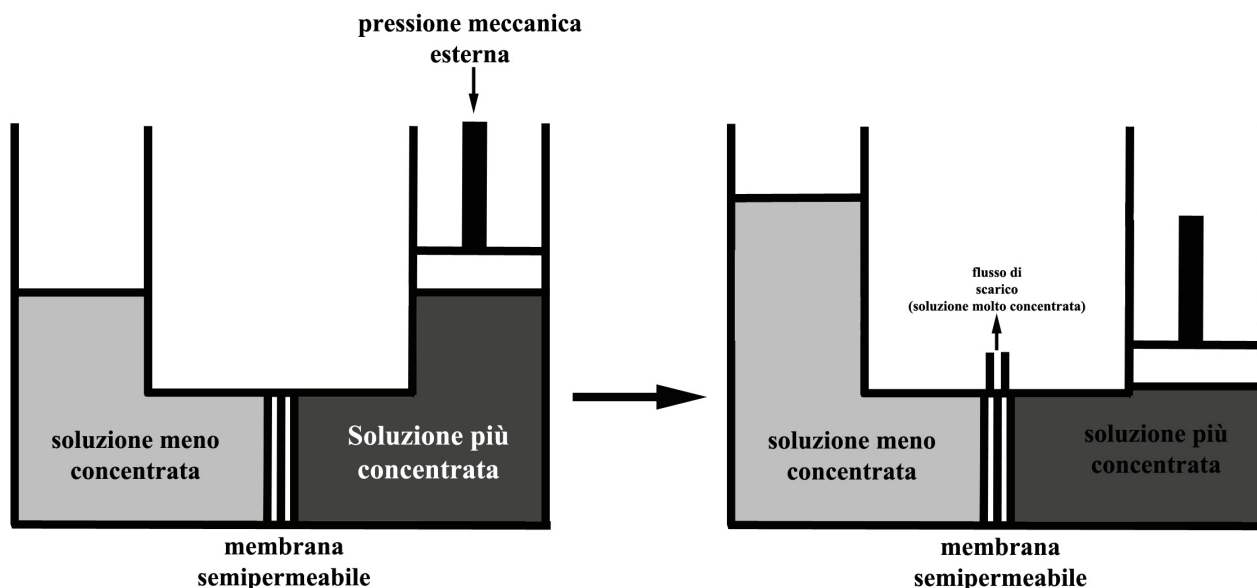


Fig 9.12.1 Rappresentazione schematica di un impianto per osmosi inversa.

9.13 SISTEMI DISPERSI: STATO COLLOIDALE

Sospensioni e Dispersioni

Le soluzioni sono dei sistemi omogenei perché le loro proprietà chimiche e fisiche rimangono costanti in ogni piccolo volume (Cap 1). E' chiaro tuttavia che, se tale volume diventa così piccolo da essere paragonabile alle dimensioni molecolari, la omogeneità della soluzione non è più rispettata. La omogeneità nasce infatti da una distribuzione probabilistica, attendibile solo se le dimensioni molecolari sono di gran lunga inferiori ai volumi di soluzione di cui si confronta la omogeneità. Quando le dimensioni molecolari del soluto, aumentano sino a diventare paragonabili ai volumi confrontati, la omogeneità svanisce e la soluzione diventa **sospensione**. L'incremento delle dimensioni del soluto comporta quindi necessariamente il passaggio da soluzioni omogenee ad eterogenee. Possiamo, piuttosto artificiosamente, fissare dei limiti dimensionali per separare miscele omogenee (soluzioni) da sistemi eterogenei (sospensioni). Definiamo **omogenei**, sistemi nei quali le particelle di soluto hanno **diametri inferiori ad 1 nm**, **eterogenei**, quelli con particelle sospese di **diametro superiore ai 100 nm**. Aggregati di dimensioni comprese tra 1 e 100 nm, costituiscono sistemi di confine, con caratteristiche ibride, catalogabili in uno speciale stato fisico denominato **stato colloidale**. Questo stato è caratterizzato da un **mezzo disperdente** che può essere solido liquido o gassoso e da una **fase dispersa** che può essere anch'essa solida, liquida o gassosa. I miscugli colloidali vengono denominati **dispersioni**: la nebbia, è un esempio di dispersione di un liquido in un gas. I **fumi**, esempi di solidi dispersi in gas (Tab 9.13.1).

Tab 9.13.1 Esempi di possibili dispersioni.

Mezzo Disperdente	Fase Dispersa	Descrizione	Esempi
SOLIDO	Solida	Soluzioni solide	Vetro rubino Salgemma azzurro
	Liquida	-	
	Gassosa	Schiume solide colloidali	Pomice
LIQUIDO	Solida	Soluzioni colloidali	Dispersioni colloidali dell'oro
	Liquida	Emulsioni Colloidali	Latte
	Gassosa	Schiume colloidali	Schiume saponate
GASSOSO	Solida	Aereosoli-polveri colloidali	Fumi
	Liquida		Nebbie atmosferiche

La caratteristica delle particelle disperse di un colloide è quella di presentare una enorme estensione superficiale. L'aggregazione è impedita dal fatto che esse tendono a legare sulla loro superficie ioni con cariche dello stesso segno che determinano mutua repulsione delle particelle. La neutralizzazione di queste cariche, mediante aggiunta di particolari sostanze ioniche, porta alla fusione delle particelle in agglomerati di microcristalli o di una fase liquida che si separa dal mezzo disperdente. Pur presentando le dispersioni caratteristiche che possono a prima vista sembrare simili a quelle delle soluzioni, vi sono almeno tre proprietà che dalle soluzioni inequivocabilmente le differenziano: a) la **velocità di diffusione** sempre notevolmente più bassa per le dispersioni; b) la incapacità del mezzo disperso di diffondere attraverso particolari membrane dette di **dialisi** (da non confondere con le membrane semipermeabili §9.10); c) l'**effetto Tyndall**. Quest'ultimo fenomeno è evidenziato mediante un ultramicroscopio, cioè un microscopio equipaggiato con un raggio di luce perpendicolare all'asse ottico. Il raggio incidente attraversa le vere soluzioni lasciandole 'buie'. Esse sono otticamente 'vuote', prive cioè di particelle sufficientemente grandi da dar luogo a 'light scattering' ovvero a diffusione della luce. Le particelle delle soluzioni colloidali illuminate appaiono invece come punti luminosi in continuo movimento per effetto dei moti browniani (effetto Tyndall). Avendo infatti queste particelle diametro dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione incidente (centinaia di nm) si trasformano in punti luminosi agevolmente osservabili, perché "diffusori" della radiazione incidente. Un fenomeno analogo all'effetto Tyndall si verifica quando uno stretto raggio di luce, attraversa l'aria di una stanza buia, illuminando il pulviscolo atmosferico. I continui spostamenti a zig-zag delle particelle sospese (**moti browniani**) furono dallo scopritore (R. Brown 1822) erroneamente attribuiti ad esseri viventi. Il modello del '*movimento di particelle sospese in liquidi a riposo*' proposto da Einstein (1905) attribuisce il moto assolutamente casuale delle particelle agli urti che esse subiscono ad opera delle invisibili molecole del mezzo disperdente. Il calcolo permette di attribuire un'energia cinetica pari $\frac{3}{2} RT$ per mole di colloide. Il modello è così congruente al moto browniano che da allora nessuno scienziato ha più osato dubitare della esistenza delle 'invisibili' molecole. Un'importante proprietà delle soluzioni colloidali è di dar luogo, in opportune condizioni, a fenomeni di **auto-aggregazione**⁴.

⁴ L'auto-aggregazione o auto-assemblaggio molecolare è il processo mediante il quale molecole precedentemente non organizzate, assumono in modo spontaneo, senza alcuna assistenza esterna, un ben definito arrangiamento. Il fenomeno è strettamente legato al riconoscimento ed alla chimica supramolecolare, essendo tutti governati e sostenuti da interazioni non covalenti riconducibili a forze di van der Waals (§7.2, Lettura §6.5). L'auto-assemblaggio è un processo cruciale per le funzioni biologiche: oltre che alla formazione delle membrane cellulari esso presiede all'assemblaggio della doppia elica del DNA, ed alla conformazione delle proteine. A sottolineare l'importanza del processo, gravi patologie degenerative sono imputabili ad incorretto ripiegamento (folding da assemblamento improprio) delle proteine in fibre amiloidi insolubili (prione). Una importante caratteristica termodinamica dell'auto-assemblaggio è la spontaneità ($\Delta G < 0$); essa, unitamente alla intrinseca debolezza delle interazioni non covalenti, determina una grande flessibilità di architettura della struttura organizzata e permette la formazione reversibile di nuove strutture organizzate.

Un importante esempio è fornito da soluzioni colloidali di fosfolipidi in acqua; i fosfolipidi sono molecole caratterizzate da una testa polare (ione fosfato) collegata attraverso una molecola di glicerolo a lunghe catene (CH_2) lipidiche (idrofobiche). In acqua i fosfolipidi tendono ad assumere strutture sferiche a doppio strato, esponendo le teste polari al contatto con l'acqua, mentre le code lipidiche si allineano all'interno delle opposte pareti ove generano un ambiente assolutamente idrofobico. Questa è sostanzialmente la configurazione che i fosfolipidi adottano per costituire membrane cellulari (Fig 9.13.1) che permettono solo il passaggio di molecole molto piccole (N_2 , O_2 , CO_2 ed H_2O). Per lo scambio di ioni o molecole più grosse la cellula deve avvalersi di speciali enzimi e proteine traghettatrici della membrana. In alternativa, mediante una fluttuazione di architettura tipica dei sistemi auto-aggregati (nota 4), la membrana cellulare può introdurre entità molecolari mediante endocitosi (Fig 9.13.2). Un altro comune esempio di auto-aggregazione può essere considerato la formazione di micelle da soluzioni colloidali idrofobe in presenza di detergenti (Fig 9.13.3).

Sol e gel

I **sol** sono dispersioni di particelle solide in liquidi. Se il mezzo disperdente è l'acqua essi possono essere idrofili o idrofobi a seconda della entità delle interazioni della fase dispersa con H_2O . Tipici esempi di sol idrofobi provengono dagli alimenti (latte, maionese ecc.). Per poter restare in sospensione acquosa le particelle idrofobe necessitano di agenti emulsionanti (caseina nel latte, tuorlo d'uovo nella maionese) che consentano di evitare la coagulazione di, rispettivamente, panna e olio. Gli amminoacidi danno luogo, mediante reazioni di condensazione, a polimeri di dimensioni relativamente grandi denominati **peptidi o proteine**. Il peso molecolare di queste molecole è dell'ordine delle migliaia di una (circa 60.000 nel caso dell'emoglobina). In questi casi i sistemi assumono, per via delle grandi dimensioni delle molecole disperse, il carattere di **sol**, che tuttavia risultano idrofili per via delle numerose interazioni tra i gruppi polari della proteina e l' H_2O . L'aggiunta di un composto ionico ad un sol, provoca spesso la **flocculazione** o precipitazione della fase dispersa. Può anche succedere che le interazioni tra le particelle generino un'unica struttura che occupa interamente il volume della soluzione. Il mezzo disperdente viene in questo caso inglobato all'interno di una fase semirigida denominata **gel**. I gel possono a volte, per cauto riscaldamento, essere disidratati e successivamente riacquisire molecole di acqua. Questa caratteristica rende il gel di silice anidro un ottimo disidratante. Il raffreddamento di un sol sino alla solidificazione imprigiona la fase dispersa all'interno dei cristalli del mezzo disperdente. L'evaporazione sotto vuoto del solvente, dà luogo ad un **liofilizzato** che è un materiale amorfo con struttura simile ad un gel, ma molto più fragile.

Emulsioni e schiume

La energica agitazione di miscele di acqua ed olio porta alla formazione di emulsioni, che sono dispersioni di minutissime goccioline di acqua in olio (o viceversa). La dispersione è in questo caso metastabile e tende a formare in tempi relativamente brevi, due fasi separate. Il processo di separazione diventa molto più lento se all'acqua vengono aggiunte sostanze anfifiliche, dette **tensioattive**, caratterizzate da una lunga **catena lipofila** $(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ ed una **testa polare** $(\text{-SO}_3^- \text{ o } \text{-COO}^-)$.

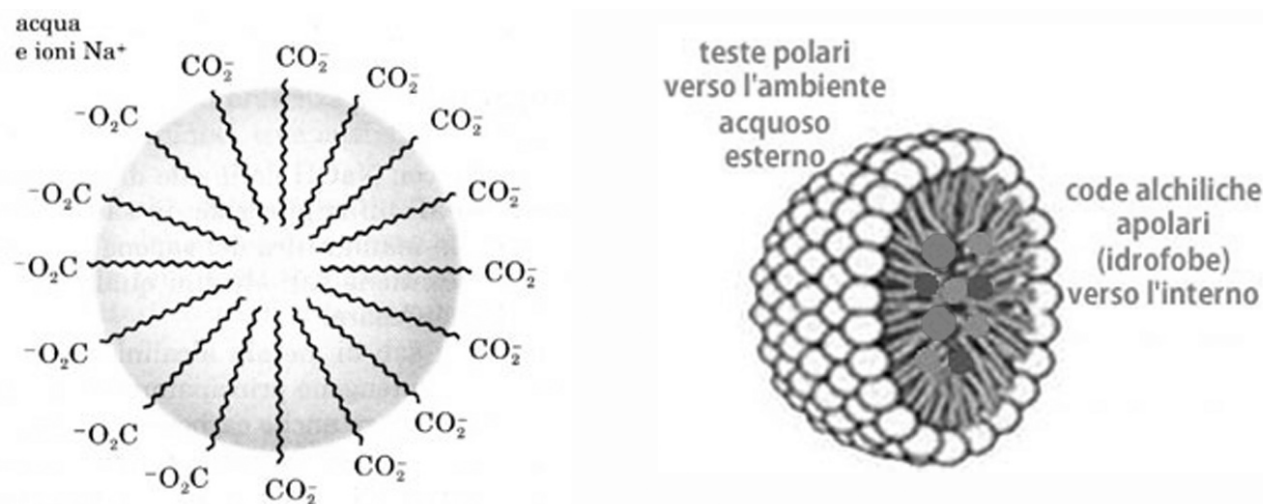
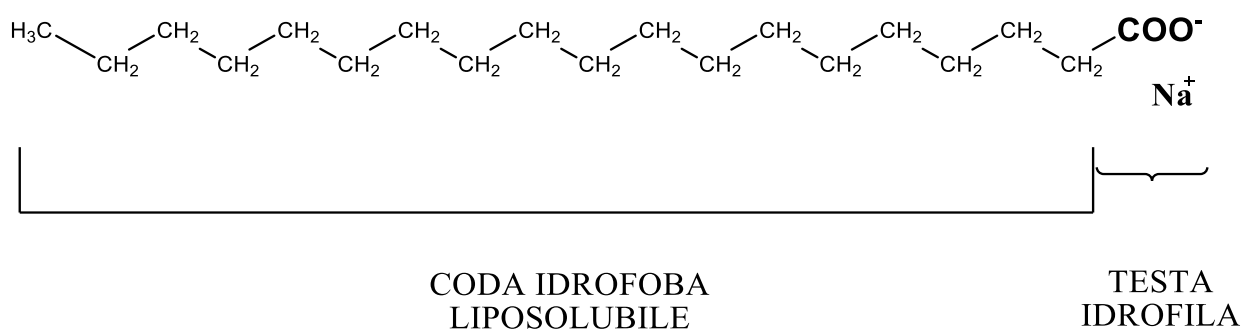
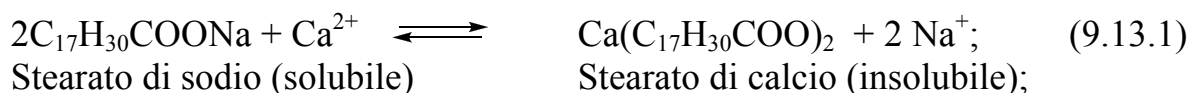


Fig 9.13.3 Modello bidimensionale e proiezione prospettica di una micella.

In presenza del tensioattivo lungo la superficie di contatto tra la fase acquosa (polare) e quella oleosa (apolare) si realizza la formazione di particolari strutture sferiche denominate ‘**micelle**’, caratterizzate da goccioline di olio che solubilizzano le code idrofobiche (catene di $-\text{CH}_2-$) orientandole verso il centro della micella, e relegando lungo la superficie esterna le teste polari ($-\text{COO}^-$) del detergente (Fig 9.13.3). La micella, ricoperta di cariche negative, può disperdersi in acqua ed essere trascinata via dal lavaggio. Le acque ‘dure’ contengono quantità rilevanti di ioni Ca^{2+} ed Mg^{2+} , cationi che formano con l’anione dell’acido grasso sali insolubili (§11.3):



la precipitazione dello stearato di calcio priva la soluzione del tensioattivo. La difficoltà di ottenere schiuma dal sapone con acque dure è una ben nota conseguenza di questo fenomeno. Un'importante proprietà dei tensioattivi è quella di abbassare la tensione superficiale dell'acqua con un meccanismo molto simile a quello appena descritto per le micelle. Essi infatti collocano all'interno dell'acqua l'estremità polare confinando le estremità apolari sulla superficie di interfaccia con l'aria. Così facendo 'rompono' la sottile pellicola che ricopre il liquido (tensione superficiale). Attraverso le soluzioni di continuità superficiale l'aria può facilmente penetrare nell'acqua dando luogo a **schiume** persistenti.

I tensioattivi del vino rosso

L'antica regola regola del vino rosso sulla carne rossa trova un'ottima giustificazione nelle caratteristiche di un suo componente. La fermentazione dell'uva unitamente alla propria buccia produce i derivati del tannino che impartiscono al vino la colorazione rossa (dalla fermentazione di uva sbucciata si ottengono i bianchi). L'acido tannico presenta una testa idrofila legata ad una struttura lipidica adatta alla formazione di micelle in miscele di acqua e grasso. Dopo il primo assaggio le papille gustative di lingua e palato vengono saturate dai grassi che sono costituenti fondamentali della carne. Questo determina un'attutita capacità di assaporare gli ulteriori bocconi. Un sorso di vino rosso, grazie al tensioattivo tannino, è ideale per ripulire lingua e palato dai grassi e ricostituire la capacità delle papille gustative di percepire appieno il gusto della carne. Per pesce, pollo e carni bianche che contengono meno grassi, l'azione detergente del tensioattivo è molto meno importante. D'altro canto il sapore delicato di queste carni risulta coperto da quello più robusto dei vini rossi, per cui si preferisce accoppiare a queste carni il sapore delicato di un bianco.

CAPITOLO 10

REAZIONI ED EQUILIBRIO CHIMICO

10.1 EQUILIBRIO CHIMICO

Abbiamo già avuto modo di parlare di equilibri dinamici che comportano continuo scambio di molecole tra due fasi differenti, come ad esempio liquido vapore, solido vapore, o solido liquido. Questi equilibri dinamici non comportano variazioni nella natura chimica della sostanza; nessun legame viene rotto o formato in questi ‘equilibri fisici’. In questo capitolo ci occupiamo di equilibri chimici in fase omogenea gassosa o liquida, o eterogenei, equilibri che comportano formazione e/o rottura di legami. Un classico equilibrio chimico omogeneo in fase gassosa è quello che si realizza ponendo H_2 ed I_2 gassosi in un recipiente chiuso, precedentemente svuotato. Per effetto di urti reattivi dei reagenti (‘efficaci’ App B.2) si formerà il prodotto HI attraverso la rottura di legami $H-H$ ed $I-I$ e la formazione di legami $H-I$:



H_2 e I_2 , inizieranno a dar luogo al prodotto HI con una velocità v_1 proporzionale alla concentrazione dei reagenti:

$$v_1 = k_1 [H_2] \cdot [I_2] \quad (10.1.2)$$

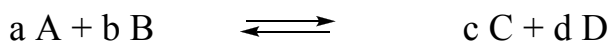
Nel tempo, tale velocità decresce perché i reagenti progressivamente si trasformano in prodotto. La velocità della reazione inversa v_2 è proporzionale al quadrato della concentrazione del prodotto secondo l’equazione:

$$v_2 = k_2 [HI]^2 \quad (10.1.3)$$

Tale velocità è pari a 0 all’inizio dell’esperienza perché nel recipiente non vi è HI, ma cresce gradualmente nel tempo per effetto della progressiva formazione di HI. La condizione di equilibrio si realizzerà quando le velocità diretta e inversa risulteranno uguali ovvero $v_1 = v_2$, e quindi $k_1 [H_2] \cdot [I_2] = k_2 [HI]^2$, ed anche:

$$k_1/k_2 = K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \quad (10.1.4)$$

Il rapporto tra le due costanti cinetiche k_1/k_2 è una costante nota come **costante di equilibrio**, convenzionalmente simboleggiata con la K maiuscola (la k minuscola è riservata alle costanti cinetiche). La (10.1.4) stabilisce che ad equilibrio raggiunto il n° di moli di reagenti e prodotto rimane costante; il carattere dinamico di questo equilibrio tuttavia prevede nell’unità di tempo un gran n° di eventi reattivi che trasformano reagenti in prodotto e viceversa. Possiamo estendere questi risultati a tutti gli equilibri; per una generica reazione di equilibrio del tipo:



con A, B, C, D sostanze diverse ed a,b,c,d specifici coefficienti stechiometrici, ad equilibrio raggiunto avremo:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad ; \quad (10.1.5)$$

Tale equazione codifica la **legge di Guldberg e Waage** dell'equilibrio chimico (1866), detta anche **legge di azione di massa**. Essa può essere così enunciata:

Per un sistema all'equilibrio ad una determinata temperatura costante, il prodotto delle concentrazioni dei prodotti, diviso il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuno elevato a potenza pari al proprio coefficiente stechiometrico, è una costante denominata costante di equilibrio.

La concentrazione delle specie in equilibrio è in genere espressa come concentrazione molare, ma la legge ovviamente continua ad essere valida anche per diversi modi di esprimere la concentrazione. Per equilibri gassosi si usa spesso esprimere la costante di equilibrio in funzione delle pressioni parziali dei componenti:

$$K_p = \frac{(P_c)^c \cdot (P_d)^d}{(P_a)^a \cdot (P_b)^b} \quad ; \quad (10.1.6)$$

Dalla legge di stato dei gas (CAP 8) è possibile ricavare la relazione che lega pressioni parziali e concentrazioni molari: $P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T$; $n_A/V = [A] = P_A/RT$ analogamente: $[B] = P_B/RT$; $[C] = P_C/RT$; $[D] = P_D/RT$; ovvero: $P_A = [A] RT$; $P_B = [B] RT$; $P_C = [C] RT$; $P_D = [D] RT$. Sostituendo nella (10.1.6) i valori delle pressioni parziali con queste ultime espressioni abbiamo:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d-a-b)} \quad ;$$

o, genericamente, indicando con $\Sigma \Delta n$ la differenza tra la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti meno quella dei prodotti:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{\Sigma \Delta n} \quad \Rightarrow \quad K_p = K \cdot (RT)^{\Sigma \Delta n} \quad ; \quad (10.1.7)$$

K_p risulta pertanto uguale a K quando $\Sigma \Delta n = 0$, ovvero quando la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti è uguale a quella dei prodotti. La (10.1.7) è comunemente utilizzata per le interconversioni K_p/K .

Da notare che il valore delle costanti di equilibrio è strettamente legato alla modalità con la quale è descritto l'equilibrio ed il suo valore cambia, per il medesimo equilibrio, con il raddoppio dei coefficienti stechiometrici. Ad esempio la reazione di

formazione dell'ammoniaca a partire dai reagenti può essere scritta secondo due equivalenti modalità:



con 2 costanti, rispettivamente K e K' pari a:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \quad (10.1.10); \quad K' = \frac{[\text{NH}_3]}{\frac{1}{2} \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2]^2} \frac{3}{[\text{H}_2]^2}} \quad (10.1.11); \quad K' = K^{1/2} . \quad (10.1.12)$$

Ad ognuno dei due equilibri compete una propria costante, anche se evidentemente le due costanti sono legate da una precisa relazione matematica perché esse regolano il medesimo equilibrio chimico. Sulla base delle definizioni dettate dalla legge di Guldberg e Waage K e K_p dovrebbero essere grandezze dimensionali che diventano adimensionali solo per $\Sigma \Delta n = 0$. In realtà la dimensionalità delle costanti viene raramente specificata perché si considera ogni concentrazione (pressione) riferita ad un valore di concentrazione (pressione) standard (diventano quindi numeri), in modo del tutto analogo a quanto si fa per le cosiddette costanti termodinamiche K° e K_p° (vedi NOTA App A.5).

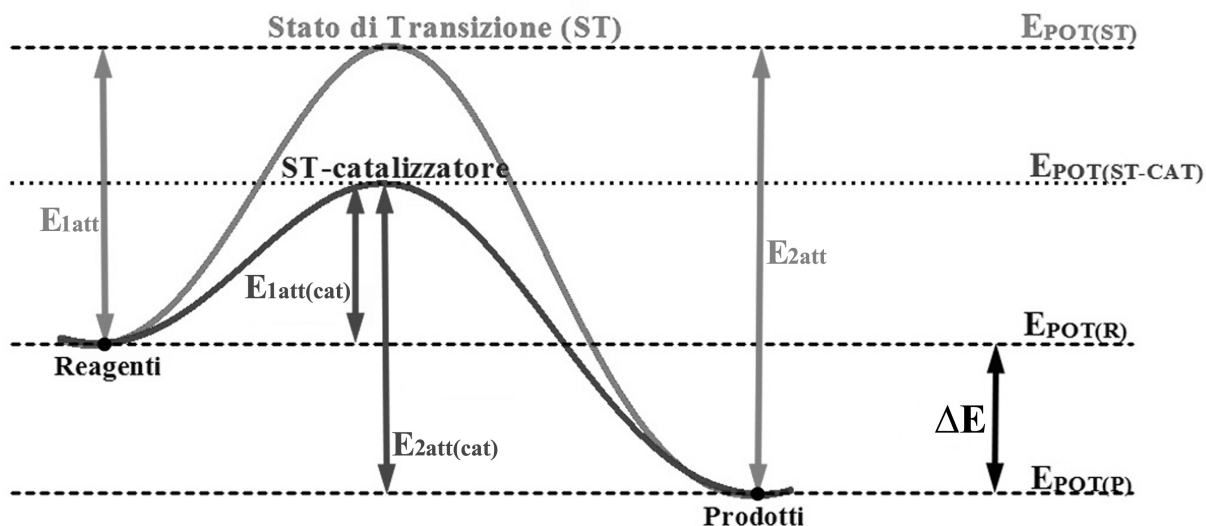


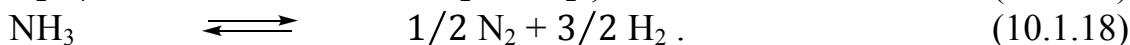
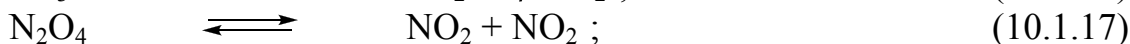
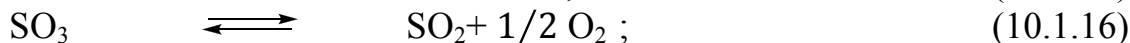
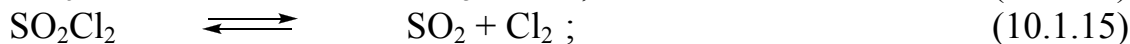
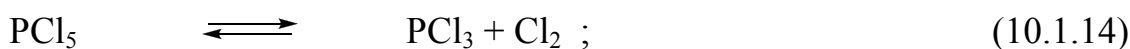
Fig 10.1.1 Profilo di reazione rappresentato lungo una generica coordinata di reazione con l'energia potenziale sull'ordinata. ΔE = differenza di energia potenziale tra prodotti e reagenti; $E_{1att}^\#$ = differenza di energia potenziale tra stato di transizione e reagenti (energia di attivazione della reazione diretta); $E_{2att}^\#$ = differenza di energia potenziale tra stato di transizione e prodotti (energia di attivazione della reazione inversa); $E_{1att}^\#(\text{cat})$ e $E_{2att}^\#(\text{cat})$ rappresentano le energie di attivazione del processo in presenza di un catalizzatore. L'entalpia H è una delle funzioni di stato utili a descrivere l'energia potenziale cui il grafico fa riferimento. In modo più completo il potenziale chimico viene espresso dalla funzione di Gibbs G , energia libera (App A e B).

I valori delle costanti di equilibrio permettono di prevedere quanto un equilibrio sia spostato verso reagenti o prodotti, in definitiva il grado di spontaneità di una reazione. Questa proprietà delle costanti di equilibrio chiarisce che, al di là della formulazione empirica, la legge di Guldberg e Wage è una diretta conseguenza di proprietà termodinamiche legate alla composizione della miscela di reazione. Il significato termodinamico dell'equilibrio chimico è illustrato da speciali diagrammi che prendono il nome di **profili di reazione**. Possiamo immaginare che le reazioni seguano nel loro decorso ('cammino di reazione') un preciso percorso termodinamico che traccia il modo in cui varia l'energia potenziale (o altre funzioni termodinamiche ad essa legate come entalpia ed energia libera) del sistema con il succedersi delle trasformazioni che portano le molecole di reagente a diventare prodotto (e viceversa). La Fig 10.1.1 mostra un tipico profilo di reazione; in ordinata è riportata l'energia potenziale, in ascissa la cosiddetta **coordinata di reazione**, una speciale coordinata monodimensionale lungo la quale i reagenti evolvono reversibilmente verso i prodotti. In tali diagrammi reagenti e prodotti non sono mai connessi da un segmento rettilineo; il percorso prevede sempre lo scavalco di una barriera di energia potenziale interposta tra i minimi di stato iniziale e finale; gli spostamenti verso l'alto o il basso avvengono per conversione di energia cinetica in potenziale (o viceversa). La barriera è una conseguenza del fatto che rottura e formazione di legami non sono mai processi perfettamente sincroni. Possiamo facilmente intuire che nella prima fase di una trasformazione chimica abbiano prevalentemente luogo processi di rottura di legame dei reagenti (aumento di energia elettronica e quindi di energia potenziale) mentre nella seconda prevalgano processi di formazione di legame dei prodotti (abbassamento di energia elettronica e di energia potenziale). Questo comporta una preliminare scalata seguita dalla discesa verso un minimo. Alla sommità del valico è collocata una particolare entità definita **stato di transizione** o anche **complesso attivato**, abbreviati in **ST** o **CA**. Essa corrisponde al 'viraggio', ovverossia ad un effimero stato intermedio tra reagenti e prodotti, cui compete massima instabilità, e quindi brevissima esistenza. Lo **ST** (o **CA**), appena formato, immediatamente scivolerà da una parte o dall'altra del valico, riconvertendo nel contempo in energia cinetica l'energia elettronica accumulata. Il **profilo di reazione** fornisce informazioni termodinamiche dettagliate che riguardano sia equilibrio che velocità di avanzamento di una reazione. Il **dislivello** tra reagenti e prodotti (differenza di energia potenziale) è direttamente legato alla costante di equilibrio ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$, vedasi Cap 5, e App A). Tale differenza, analogamente alla K che ne è l'espressione, nulla dice relativamente alla cinetica della reazione ovvero ai tempi necessari al raggiungimento delle condizioni di equilibrio. Tali informazioni sono tuttavia anch'esse contenute nel profilo di reazione, annidate all'interno delle differenze di energia potenziale tra reagenti ed **ST**, e prodotti ed **ST**, denominate rispettivamente **energie di attivazione** del processo diretto e inverso ($E_{1att}^\#$ ed $E_{2att}^\#$ di Fig 10.1.1). I **catalizzatori** sono particolari entità chimiche che consentono alle molecole di trasferirsi da una valle all'altra del profilo di reazione attraverso 'valichi agevolati' (linea blu scura nella Fig 10.1.1). Il loro intervento 'guida' il cammino di reazione verso la formazione di nuovi **ST** con energia più bassa rispetto allo **ST** della reazione non catalizzata,

conseguentemente le velocità dirette ed inverse sono esponenzialmente incrementate. Per definizione i catalizzatori, pur cambiando la natura dello *ST*, non interagiscono né con i reagenti, né con i prodotti. Pertanto essi influenzano le **velocità** di un processo, non la **spontaneità (grado di avanzamento)** determinata esclusivamente dalla costante di equilibrio *K*, ovvero dal ΔE tra reagenti e prodotti (in App B una descrizione più dettagliata di processi cinetici e catalisi).

Grado di dissociazione gassosa

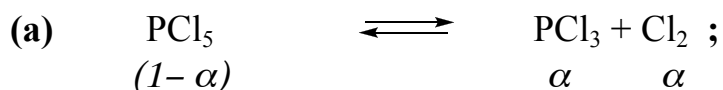
Gli equilibri di dissociazione gassosa sono quelli che comportano aumento nel numero di molecole di gas complessivamente presenti nel sistema. Esempi tipici di dissociazione sono:



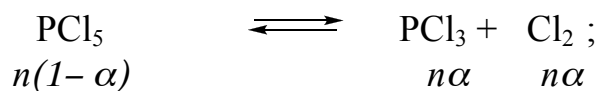
A seguito della dissociazione le proprietà dei gas dipendenti dal n° di molecole vengono opportunamente modificate. Per una valutazione quantitativa della dissociazione si usa fare riferimento ad un parametro noto come **grado di dissociazione** α ; esso rappresenta il rapporto tra il n° di molecole che subiscono dissociazione ed il n° di molecole indissociate introdotte nel sistema prima che la dissociazione abbia luogo:

$$\alpha = \frac{\text{n° di moli dissociate}}{\text{n° di moli in assenza di dissociazione}} ; \quad (10.1.19)$$

α è quindi un numero puro corrispondente alla frazione molare di sostanza dissociata. Può pertanto assumere valori compresi tra 0 (sostanza non dissociata) ed 1 (sostanza completamente dissociata). Moltiplicando α per 100 si ottiene la % di sostanza dissociata; $\alpha = 0,10$ corrisponde dunque al 10% di sostanza dissociata, mentre $\alpha = 0,50$ al 50%. Per l'equilibrio (10.1.14), una mole di gas che dà luogo a due moli di prodotto, a seguito della dissociazione avremo: $\text{PCl}_5 = 1 - \alpha$, $\text{PCl}_3 = \alpha$, $\text{Cl}_2 = \alpha$:



se l'equilibrio, invece che ad una, è riferito ad *n* moli (con *n* = qualsiasi numero):



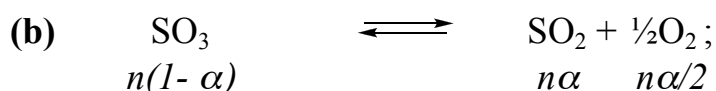
per cui la dissociazione di una mole di PCl_5 produce $(1 - \alpha) + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$ moli, mentre quella di n moli produrrà: $n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ moli complessive. Di conseguenza la legge dei gas per la miscela di equilibrio diventa:

$$PV = n \cdot R \cdot T(1 + \alpha).$$

Se ad esempio 0,5 moli di PCl_5 introdotte in un recipiente di 10 L precedentemente svuotato, alla $T = 1000$ K determinano a seguito della dissociazione una $P = 0,05$ atm, possiamo ricavare α dalla equazione di stato modificata:

$$1 + \alpha = PV/nRT = 0,05 \cdot 10 / 0,5 \cdot 0,0821 \cdot 1000 = 1,2; \quad \alpha = 0,2.$$

La dissociazione di n moli di SO_3 produce all'equilibrio $n(1 + \alpha/2)$ moli totali :



l'equazione di stato pertanto diventa: $PV = nRT(1 + \alpha/2)$.

In generale l'equazione di stato per gas che subiscono la dissociazione è la seguente:

$$PV = n \cdot R \cdot T [1 + \alpha (\nu - 1)] ; \quad (10.1.20)$$

con ν uguale al n° di moli che si ottengono dalla dissociazione completa di una mole di gas che subisce dissociazione (somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti meno il coefficiente stechiometrico del reagente riferito ad una mole).

Le variazioni di n° di moli di gas causate dalla dissociazione determinano anche variazioni di densità. Ricordando che $n = g/(PM)$ l'equazione di stato diventa:

$PV = [g/(PM)] RT [1 + \alpha(\nu - 1)]$ ed essendo d_s (densità sperimentale) = g/V abbiamo:
 $d_s = P(PM)/RT [1 + \alpha(\nu - 1)]$, per contro la d_t (densità teorica) = $P(PM)/RT$ per cui:

$$d_t : d_s = [1 + \alpha (\nu - 1)]; \quad (10.1.21)$$

è possibile quindi determinare il grado di dissociazione α da misure di densità, confrontando il valore teorico con il valore sperimentale. In modo analogo il grado di dissociazione α potrebbe essere desunto da valori di pressione teorica e sperimentale. Risulta spesso opportuno per la risoluzione di problemi di equilibri gassosi esprimere la K_p sulla base di valori di α . Ad esempio le frazioni molari X di tutte le specie che prendono parte all'equilibrio di dissociazione del PCl_5 (10.1.14) risultano:

$$X_{\text{PCl}_5} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha); \quad X_{\text{PCl}_3} = \alpha/(1 + \alpha); \quad X_{\text{Cl}_2} = \alpha/(1 + \alpha).$$

Le P parziali dei singoli componenti sono pari al prodotto delle loro frazioni molari moltiplicati per la P totale (P_T) della miscela (Legge di Dalton). Come tali possono essere introdotte nella equazione della K_P :

$$(a) \quad K_P = P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2} / P_{\text{PCl}_5} = \frac{X_{\text{PCl}_3} P_T \cdot X_{\text{Cl}_2} P_T}{X_{\text{PCl}_5} P_T} = \frac{X_{\text{PCl}_3} \cdot X_{\text{Cl}_2} P_T}{X_{\text{PCl}_5}} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{1+\alpha}{1-\alpha} P_T = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T;$$

Analogamente possiamo esprimere la concentrazione di ognuna delle specie che partecipano all'equilibrio di dissociazione in funzione di α e del volume molare V_m , cioè del volume che contiene una mole della specie in esame:

$$[\text{PCl}_5] = (1-\alpha)/V_m; [\text{PCl}_3] = \alpha/V_m; [\text{Cl}_2] = \alpha/V_m;$$

o anche essendo $(V_m)^{-1} = C$ (concentrazione molare):

$$[\text{PCl}_5] = (1-\alpha) C; [\text{PCl}_3] = \alpha \cdot C; [\text{Cl}_2] = \alpha \cdot C;$$

Inserendo questi valori nella espressione della costante di equilibrio K abbiamo:

$$(a) \quad K = \frac{(\alpha \cdot C)^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1-\alpha)} \text{ o anche: } K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V_m};$$

$$(a) \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V_m}; \quad K_P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T. \quad (10.1.22)$$

Analogamente per l'equilibrio (10.1.16): (b) $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

$$(b) \quad K = \frac{(\alpha C) \cdot (C\alpha/2)^{1/2}}{(1-\alpha)C} = \frac{(C\alpha)^{3/2}}{\sqrt{2}(1-\alpha)C} = \frac{\sqrt{C} \cdot (\alpha)^{3/2}}{\sqrt{2} \cdot (1-\alpha)} = \frac{(\alpha)^{3/2}}{\sqrt{2V_m} \cdot (1-\alpha)}; \quad K = \frac{\sqrt{C} \cdot (\alpha)^{3/2}}{\sqrt{2}(1-\alpha)}.$$

$$(b) \quad K_P = P_{\text{SO}_2} (P_{\text{O}_2})^{1/2} / P_{\text{SO}_3} = \frac{X_{\text{SO}_2} P_T (X_{\text{O}_2} P_T)^{1/2}}{X_{\text{SO}_3} P_T} = \frac{\alpha}{1+\alpha/2} \left(\frac{P_T \alpha/2}{1+\alpha/2} \right)^{1/2} \frac{1+\alpha/2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^{3/2} \cdot P_T^{1/2}}{\sqrt{2}(1-\alpha)(1+\alpha/2)^{1/2}};$$

$$(b) \quad K = \frac{(\alpha)^{3/2}}{\sqrt{2V_m} \cdot (1-\alpha)}; \quad K_P = \frac{\alpha^{3/2} \cdot P_T^{1/2}}{\sqrt{2}(1-\alpha)(1+\alpha/2)^{1/2}}. \quad (10.1.23)$$

Per l'equilibrio (10.1.18): (c) $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$.

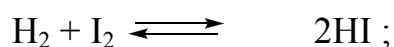
$$(c) \quad K = \frac{(C\alpha/2)^{1/2} \cdot (3/2 C\alpha)^{3/2}}{(1-\alpha)C} = \frac{(C\alpha)^2 \cdot \sqrt{27}}{(1-\alpha)C \sqrt{2} \cdot \sqrt{2}} = \frac{(C\alpha^2) \sqrt{27}}{4(1-\alpha)} = \frac{(\alpha^2) \sqrt{27}}{4V_m(1-\alpha)};$$

$$K_P = (P_{\text{N}_2})^{1/2} \cdot (P_{\text{H}_2})^{3/2} / P_{\text{NH}_3} = \left(\frac{\alpha}{2(1+\alpha)} \right)^{1/2} P_T^{1/2} \left(\frac{3\alpha}{2(1+\alpha)} \right)^{3/2} P_T^{3/2} \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} P_T^{-1} = \frac{\alpha^2 \cdot \sqrt{27}}{4(1-\alpha^2)} P_T;$$

$$(c) \quad K = \frac{C\alpha^2 \cdot \sqrt{27}}{4(1-\alpha)}; \quad K_P = \frac{\alpha^2 \cdot \sqrt{27}}{4(1-\alpha^2)} P_T. \quad (10.1.24)$$

Esercizi

1) A 700 K, la costante di equilibrio K per la reazione:



è 55. Calcolare il numero di moli, di ciascuna specie, presenti all'equilibrio quando in un recipiente da 5 litri vengono introdotte 2 mol di H_2 e 2 mol di I_2 .

Risultati: $n_{(\text{H}_2)} = n_{(\text{I}_2)} = 0,43$ mol; $n_{(\text{HI})} = 3,15$ mol. I risultati sono indipendenti dal volume del recipiente.

2) A 500 K la costante di equilibrio K della reazione:

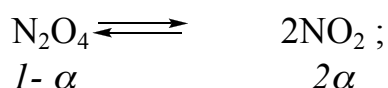


È uguale a 0,55. Calcolare il numero di moli di ciascuna delle specie in equilibrio quando una mole di PCl_5 è introdotta in un autoclave vuoto da 10 litri. Come varia il numero di moli se il volume viene portato ad un litro?

Risultati: $n_{(\text{PCl}_3)} = n_{(\text{Cl}_2)} = 0,864$ mol; $n_{(\text{PCl}_5)} = 0,135$ mol se il volume viene ridotto ad un litro; $n_{(\text{PCl}_3)} = n_{(\text{Cl}_2)} = 0,516$ mol; $n_{(\text{PCl}_5)} = 0,484$ mol.

3) La costante di dissociazione del tetrossido di diazoto in ipoazotite a 60 °C è 1,2. Calcolare il grado di dissociazione: a) alla pressione di 1 atm e, b) a 10 atm.

Soluzione:



$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = P_T \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} ; P_{\text{NO}_2} = P_T \frac{(2\alpha)}{(1+\alpha)}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2\alpha)^2}{(1+\alpha)^2} P_T^2 \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} P_T^{-1} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha^2)} P_T = 1,2;$$

a) poiché $P_T = 1$ atm sarà: $4\alpha^2 = 1,2 - 1,2 \alpha^2$; $5,2 \alpha^2 = 1,2$; $\alpha = 0,48$.

b) A 10 atm: $\frac{4\alpha^2}{(1-\alpha^2)} 10 = 1,2$; $41,2 \alpha^2 = 1,2$; $\alpha = 0,17$.

4) Una miscela contiene, all'equilibrio, 4 moli H_2 , 3 moli di N_2 e 5 moli NH_3 in un recipiente di 4 L. Calcolare il volume del recipiente che consentirebbe di portare a 6 le moli di H_2 .

Soluzione:

	NH_3	\rightleftharpoons	$3/2 \text{H}_2$	+	$1/2 \text{N}_2$
Iniziali	5		4		3
Δ	$-2 \cdot (1:3/2)$		+2		$+2 \cdot (1/2 : 3/2)$
Finali	11/3		6		11/3

$$K = \frac{(4)^{3/2} (3)^{1/2}}{5} \frac{V}{V^2} = 2.078/V; \text{ se } V = 4 \text{ L, } K = 0,52; 0,52 = \frac{(11)^{1/2}}{(3)^{1/2}} (6)^{3/2} \frac{3}{11V} =$$

$$\frac{(3)^{1/2}}{V(11)^{1/2}} (6)^{3/2} = 7,67/V; V = 14,8 \text{ L.}$$

5) Una miscela di COCl_2 (PM 99), CO (PM 28), e Cl_2 (PM 71) ha una densità di 1,32 g/L alla P di 1 atm ed alla T di 500 K. Calcolare la K e la K_P .

Soluzione: $d_t (\text{COCl}_2) = P(PM)/RT = 99 \times 1 : 0,0821 \times 500 = 2,41 \text{ g/L};$

$d_t : d_s = (1 + \alpha)$, quindi $\alpha = (2.41/1.32) - 1 = 0,83$.

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_T = \frac{0.68}{0.32} = 2,13$$

$$K_P = K \cdot (RT); K = K_P/(RT) = 2,13/41.05 = 0,052.$$

NOTA ESPLICATIVA SULLA UTILIZZAZIONE DEI SIMBOLI RISERVATI ALLE VARIE COSTANTI DI EQUILIBRIO

K costante di equilibrio in base alle concentrazioni molari;

K_P costante di equilibrio in base alle pressioni.

E' stato preferito omettere il pedice c o e , spesso utilizzato per etichettare la costante delle concentrazioni molari, per evitare ambiguità con le costanti crioscopiche ed ebullioscopiche etichettate rispettivamente mediante i simboli K_c e K_e . Il pedice è stato riservato ad un numero limitato di costanti di equilibrio specifiche quali:

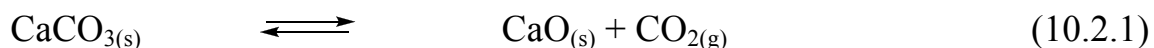
K_a (costante di equilibrio di acidi), §10.9;

K_b (costante di equilibrio di basi), §10.9;

K_w (costante di equilibrio di auto dissociazione dell'acqua), §10.7.

10.2 EQUILIBRI ETEROGENEI (SOLIDO-GAS)

Gli equilibri in fase gassosa possono coinvolgere sostanze solide. Tali specie mantengono una concentrazione (o meglio attività) costante nell'ambiente gassoso. Le concentrazioni delle specie solide in equilibrio non appaiono nella espressione formale della costante di equilibrio perché i loro contributi costanti sono inglobati nella costante K . Analogamente le pressioni dei componenti solidi (le rispettive tensioni di vapore), possono essere inglobate nella costante di equilibrio e sparire dalla espressione algebrica della costante K_P . Per l'equilibrio eterogeneo gas-solido :



le costanti dipendono unicamente dalla concentrazione/pressione del componente gassoso e sono rispettivamente:

$$K = [\text{CO}_2] = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L} ; K_P = P_{\text{CO}_2}, K_P = 0,317 \text{ atm a } 800^\circ\text{C}.$$

Ciò significa che un sistema chiuso a 800°C all'equilibrio contiene sempre $9,3 \times 10^{-3}$ mol/L di CO_2 che corrispondono ad una pressione parziale di CO_2 pari a 0,317 atm. Se provassimo, mediante un pistone mobile di controllo di volume/pressione del sistema chiuso, ad incrementare la pressione del gas (diminuendo il volume), l'equilibrio si sposterebbe verso la formazione del carbonato di calcio, mentre se provassimo a diminuire la pressione (incrementando il volume), l'equilibrio si sposterebbe verso la dissociazione del carbonato di calcio sino a ripristinare il valore di $P_{\text{CO}_2} = 0,317$ atm stabilito dalla K_P . Questo è un classico esempio esplicativo del principio di Le Chatelier (§10.3), per il quale l'equilibrio si sposta nel verso che minimizza (nel nostro caso annulla) la variazione di pressione perturbatrice. Equilibri eterogenei solido-liquido, portano ad analoghe conclusioni (§10.19).

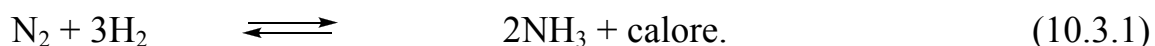
10.3 PRINCIPIO DI LE CHATELIER (EQUILIBRIO MOBILE)

Tutti gli equilibri dinamici obbediscono al Principio di Le Chatelier:

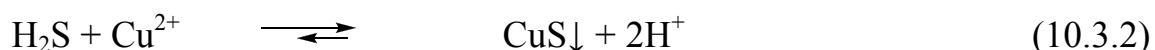
Un sistema in equilibrio reagisce alla perturbazione di uno dei parametri da cui esso dipende spostandosi nella direzione che gli consente di contrastare, completamente o in modo parziale, la variazione del parametro perturbato.

In base al Principio, quindi, il calore somministrato ad un sistema in equilibrio (ovvero il riscaldamento) comporta lo spostamento dell'equilibrio nel verso endotermico, perché ad esso consegue l'assorbimento di parte del calore somministrato al sistema. Viceversa la sottrazione di calore (ovvero il raffreddamento) comporta spostamento dell'equilibrio nel verso esotermico. Un

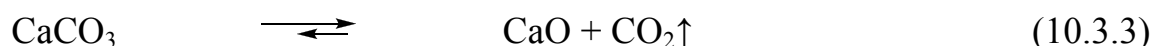
classico esempio di applicazione del principio è dato dall'equilibrio di formazione dell' NH_3 a partire dagli elementi:



La reazione esotermica è tanto più spostata verso il prodotto quanto più si abbassa la temperatura. La sintesi dell'ammoniaca dagli elementi viene industrialmente realizzata a temperature relativamente basse per aumentare la percentuale di prodotto. Dal punto di vista cinetico, tuttavia, tutte le reazioni (endotermiche o esotermiche che siano) rallentano a bassa temperatura, questo consiglia una temperatura operativa di compromesso a 350°C (temperature più basse aumenterebbero le rese, ma dilaterrebbero i tempi di produzione, e viceversa). Lo stesso equilibrio si presta alla valutazione degli effetti di una variazione di pressione. Poiché la produzione di NH_3 si accompagna ad una diminuzione di n° di molecole, il Principio permette di prevedere che l'aumento di pressione sposti l'equilibrio verso il prodotto, la diminuzione verso i reagenti. La produzione industriale di NH_3 è pertanto realizzata ad alte pressioni e temperature intermedie (App A. 4). Il Principio ci dice anche che l'aggiunta di un componente ad un sistema in equilibrio sposta l'equilibrio nel verso opposto (azione di massa), in modo da ridurre l'incremento di concentrazione perturbatore. Al contrario il decremento di concentrazione sposta l'equilibrio nel verso che ricostituisce il componente sottratto. Sulla base di queste considerazioni equilibri di precipitazione nei quali un componente insolubile viene sottratto al mezzo di reazione per via della sua scarsa solubilità vengono a spostarsi verso la specie insolubile (§10.19):



Analogamente un equilibrio può spostarsi verso i prodotti quando un componente gassoso sfugge dal mezzo di reazione, così la reazione di equilibrio eterogeneo tra CaCO_3 e CaO solidi e la CO_2 gassosa (10.2.1) in un recipiente chiuso, si sposta completamente verso il prodotto in un sistema aperto che consenta alla CO_2 di sfuggire dal recipiente:



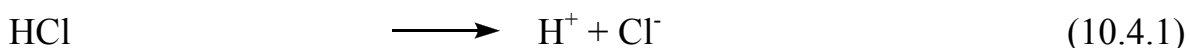
Naturalmente anche gli equilibri fisici obbediscono al medesimo Principio. Abbiamo già visto che la temperatura di fusione dell'acqua è abbassata da incrementi di pressione; infatti la contrazione di volume che accompagna la fusione del ghiaccio comporta un abbassamento della pressione (parametro perturbato). Per la maggior parte delle sostanze invece la fusione determina un aumento di volume, la pressione quindi ne innalza la temperatura di fusione (vedi §9.4). Per quanto concerne gli equilibri solido-vapore e liquido-vapore, il passaggio allo stato di vapore è sempre accompagnato da un forte aumento di volume, pertanto l'incremento di pressione sposta l'equilibrio verso la fase condensata.

10.4 EQUILIBRI IN SOLUZIONE

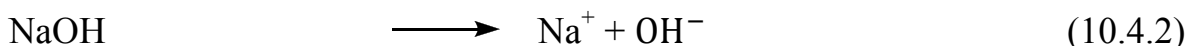
La prima definizione scientifica di **acido e di base** si deve ad **Arrhenius** (1884) che, per interpretare l'aumento di conducibilità di soluzioni acquose contenenti **elettroliti**, propose la loro dissociazione ionica. Acidi e basi, in quanto elettroliti, incrementano la conducibilità delle soluzioni e proprio sulla base di misure sperimentali degli incrementi di conducibilità, Arrhenius formulò le seguenti definizioni di acido e base:

- *Acido è una sostanza capace di dar luogo a una dissociazione ionica che comporta rilascio di ioni H^+ (protoni).*
- *Base è una sostanza capace di dar luogo a una dissociazione ionica che comporta rilascio di ioni OH^- (idrossido).*
-

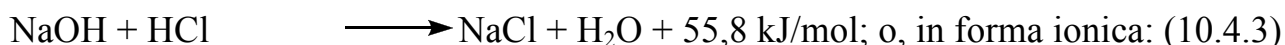
Le proprietà di acidi e basi risultano nettamente contrapposte in quanto ognuna delle due specie cancella immediatamente le caratteristiche dell'antagonista in un processo che, a buona ragione, viene definito di neutralizzazione. In acqua un classico acido è HCl perché si dissocia rilasciando ioni H^+ secondo l'equazione:



Una tipica base è l'idrato di sodio NaOH (soda caustica), perché, in acqua, si dissocia rilasciando ioni OH^- secondo l'equazione:



Il mescolamento delle due soluzioni dà luogo ad una rapidissima reazione di neutralizzazione (o salificazione), che trasforma acido e base in sale. La reazione acido-base, a prescindere dall'acido e dalla base interagenti, comporta sempre l'interazione di uno ione idrossido con un protone:



Na^+ e Cl^- , presenti a destra ed a sinistra dell'equazione, sono ioni “spettatori”, cioè assistono, ma non prendono parte alla trasformazione. Possono essere pertanto eliminati dall'equazione chimica per focalizzare l'attenzione sugli effettivi “attori” del processo (i medesimi per ogni reazione acido-base):



in accordo le neutralizzazioni presentano tutte variazioni di entalpia (ΔH°) molto simili, pari a circa - 56 kJ per mole di acido neutralizzato.

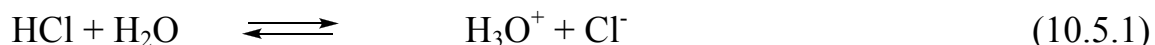
10.5 ACIDI E BASI SECONDO BRØNSTED E LOWRY

Una definizione di acido e base molto più estesa ed organica fu proposta, indipendentemente l'uno dall'altro, da Brønsted e Lowry (1923). La nuova definizione non cancella la prima, ma la completa all'interno di una visione molto più ampia che tiene nella dovuta considerazione il ruolo del solvente. Alla base della teoria c'è il concetto che il protone, per via della sua elevatissima densità di carica (§1.6 e §3.1), è troppo instabile per 'vivere' da solo in soluzione. I protoni non possono quindi essere 'rilasciati', ma soltanto **trasferiti** da una sostanza donatrice ad una accettrice che abbia la possibilità di ospitarli all'interno di una 'coperta' di carica negativa (uno o più doppietti elettronici di non legame). Quindi secondo la teoria di Brønsted e Lowry sono definiti:

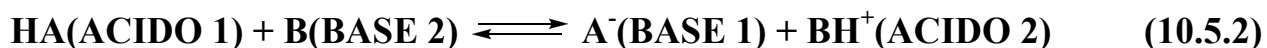
- **Acidi** le sostanze che donano un protone

- **Basi** le sostanze che accettano un protone.

Sulla base di queste definizioni le funzioni di acido e di base vengono tra loro indissolubilmente legate, per cui l'acido può comportarsi da acido solo in presenza di una base, ovvero di una sostanza capace di accettare i protoni ceduti dall'acido. La sostanza HCl è un gas (cloruro di idrogeno) cui non può essere associato il ruolo di acido in assenza di solvente, diventa acido cloridrico solo quando è sciolto in acqua perché al solvente può cedere il proprio protone in accordo con il seguente equilibrio (di fatto completamente spostato verso destra):



La cessione di un protone trasforma HCl nello ione cloruro che viene definito **base coniugata dell'acido cloridrico**. La molecola d'acqua agisce come abbiamo visto da base accettando il protone e trasformandosi in ione **idronio** H_3O^+ , che costituisce **l'acido coniugato dell'acqua**. Sulla base di questa interpretazione gli equilibri acido base vanno riguardati come equilibri tra due coppie acido-base, in accordo al seguente schema generale:



Il generico acido HA cede un protone alla base B trasformandosi in A^- che viene definita base coniugata dell'acido (base coniugata = acido meno un protone). La base B, nei comuni equilibri di soluzioni acquose acide, è rappresentata dal solvente:



Se HA è un acido forte l'equilibrio (10.5.3) è tutto spostato verso destra. Ciò comporta che A^- , base coniugata dell'acido forte HA, sia una base debole. Se viceversa HA è un acido debole l'equilibrio (10.5.3) è spostato verso sinistra, in tal caso la base coniugata A^- è una base forte. In conclusione sintetizzando i concetti espressi possiamo affermare che:

- **La base coniugata di un acido è l'acido privo di un protone, l'acido coniugato di una base è la base addizionata di un protone,**

inoltre:

- **Ad acido forte corrisponde una base coniugata debole, ad acido debole una base coniugata forte; ovvero a base forte corrisponde un acido coniugato debole, a base debole acido coniugato forte.**

Le reazioni acido-base possono anche essere viste come equilibri di competizione per il protone tra le due basi del sistema, H_2O ed A^- di (10.5.3). Se H_2O prevale, l'equilibrio si sposta verso destra e l'acido si comporterà da acido forte (cioè completamente dissociato), viceversa se prevale A^- l'acido sarà debole in quel solvente. Un modo equivalente di vedere il problema è quello di considerare la reazione come equilibrio di competizione tra i due acidi, HA ed H_3O^+ (10.5.3). HA sarà un acido forte solo se sovrasta la capacità di cedere il protone di H_3O^+ . La tendenza del solvente ad accettare un protone (basicità) esalta le caratteristiche acide dell'acido interagente, viceversa una scarsa tendenza del solvente ad accettare il protone deprime le caratteristiche acide. Un aspetto fondamentale della teoria di Brønsted e Lowry è pertanto che la **forza di un acido deve sempre essere riferita al solvente nel quale esso è disciolto**. L'acido acetico ad esempio è un acido debole in H_2O , ma diviene forte in NH_3 liquida che ha caratteristiche molto più basiche dell' H_2O . Per cui l'equilibrio:



è fortemente spostato verso destra, ovvero l'acido acetico, in ammoniaca, è un acido forte. La radicata abitudine di catalogare gli acidi come forti o deboli, sottintende implicitamente l'utilizzo di H_2O come solvente. Ma deve sempre essere chiaro che la forza di un acido è strettamente determinata dalle caratteristiche della base con cui esso interagisce. Numerosi acidi inorganici quali HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , in acqua, sono definiti **acidi forti**, e sono **completamente dissociati** in ioni. Per questi acidi, comunemente, non si parla di costante di dissociazione (il termine dissociazione, non rigorosamente corretto, viene spesso utilizzato per queste reazioni), ma di dissociazione completa, così che non è possibile discriminare un acido forte da un altro. Si dice che l'acqua eserciti un'azione **livellante sugli acidi forti**. Un acido in acqua è annoverabile tra i forti quando risulta più forte di H_3O^+ ione **idronio** (acido coniugato dell'acqua); in generale in un solvente qualsiasi un acido è forte quando è più acido dell'acido coniugato del solvente. Una scala di forza tra acidi forti, è possibile redigerla utilizzando un solvente meno basico dell'acqua

che abbia quindi un acido coniugato più forte di H_3O^+ . Ad esempio per 3 acidi completamente dissociati in acqua quali HClO_4 , HCl ed HNO_3 , è possibile, in solventi acidi, definire la seguente scala di acidità $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$. Un altro modo per misurare la forza di un acido forte rispetto ad un altro anch'esso forte, è quello di mescolarli in assenza di solvente. Il più forte dei due acidi cederà il proprio protone al meno forte, ovvero il più forte si comporterà da acido, ma il secondo sarà 'costretto' a ricevere il protone, fungerà cioè da base. Quest'esempio dovrebbe ulteriormente ribadire che la funzione di acido o di base di una qualsiasi sostanza può essere definita solo quando è stato esplicitato il partner interagente.

L'acqua, per la sua capacità di ricoprire il doppio ruolo di acido e di base, si qualifica come sostanza anfotera (o meglio anfiprotica). Anche in assenza di acidi o basi aggiunte, l'acqua dà luogo ad un equilibrio acido-base che coinvolge due differenti molecole, una deputata alla cessione, l'altra alla accettazione di un protone. Il relativo equilibrio viene definito di autoionizzazione o anche di dissociazione ionica dell'acqua:

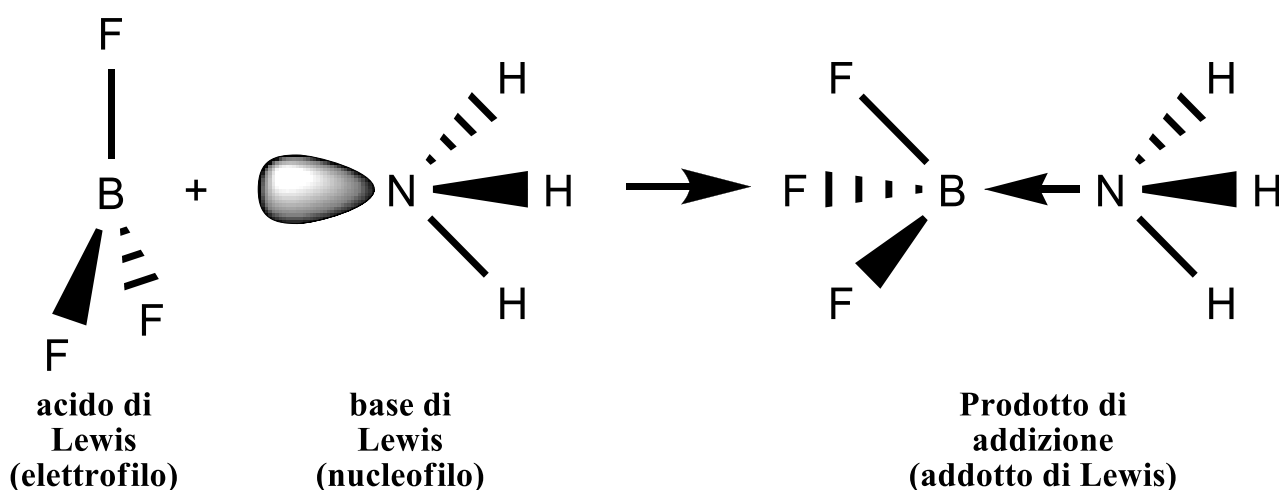


l'equilibrio (10.5.5) è molto **spostato verso sinistra**, purtuttavia esiste e condiziona enormemente il ruolo dell'acqua come mezzo di reazioni biologiche e non. La prima prova 'storica' dell'esistenza di questa dissociazione fu ottenuta dall'analisi della conducibilità dell'acqua distillata. La distillazione determina un abbassamento della conducibilità, in accordo con il prevedibile impoverimento di elettroliti (sali). Successive distillazioni, per quanto accurate, non riescono mai a cancellare la conducibilità residua. Essa infatti è dovuta a piccole quantità di ioni H_3O^+ ed OH^- provenienti dall'equilibrio, sempre operativo, di dissociazione ionica dell'acqua. A prescindere dalla presenza di altre specie ioniche, **ione idronio** (detto anche ossonio o idrossonio) H_3O^+ ed **ione idrossido** OH^- (detto anche ossidrilione), conferiscono all'acqua una piccola residua conducibilità intrinseca non eliminabile mediante nessun processo di purificazione.

Un'analisi comparativa delle teorie acido-base di Arrhenius e Brønsted e Lowry mostra che quest'ultima estende la definizione di base ad un gran numero di sostanze che, pur non possedendo ioni OH^- , debbono essere considerate basi perché accettrici di protoni. Altre importanti novità della teoria di Brønsted e Lowry sono il ruolo svolto dal solvente e la forza di acidi e basi che è un concetto relativo, sempre legato alla coppia acido-base che viene ad interagire.

10.6 ACIDI E BASI DI LEWIS

Oltre alle citate definizioni dei paragrafi precedenti, ne esiste una terza attribuita a Lewis. In un certo senso è quella più ampia e completa poiché, includendo le definizioni precedenti, estende il concetto di acidi e basi a nuove classi di composti. Infatti secondo Lewis **sono acide le sostanze capaci di accettare un doppietto elettronico, sono invece basiche le sostanze capaci di donare un doppietto elettronico**. L'interazione acido-base secondo Lewis prevede la formazione di un addotto o complesso acido-base di Lewis mediante un legame covalente dativo (§6.2) tra l'atomo donatore e l'atomo accettore. Esempi classici di acidi di Lewis sono gli alogenuri di elementi del III gruppo come BF_3 e AlCl_3 , ma anche gli ioni metallici costituiscono ottimi esempi di acidi di Lewis. Tipiche basi di Lewis sono l'ammoniaca e tutte le ammine in virtù del loro doppietto di non legame disponibile per la donazione. La più comune rappresentazione della interazione acido-base di Lewis è quella che coinvolge il BF_3 ed NH_3 (Schema 10.6.1).



Schema 10.6.1 Esempio interazione acido-base di Lewis.

La reazione è un esempio rappresentativo di una classe di reazioni molto importante e diffusa in chimica organica: l'attacco di un nucleofilo su un substrato elettrofilo trigonale planare (ibridazione sp^2), determina l'assunzione di una geometria tetraedrica (ibrido sp^3). Le eccezionali proprietà elettrofile rendono BF_3 ed AlCl_3 ottimi catalizzatori di numerose reazioni, le più famose ed interessanti sono quelle di addizione elettrofila su anello aromatico (§B.3). Una classe molto importante e numerosa di addotti di Lewis è costituita dai composti di coordinazione nei quali uno ione metallico ricopre il ruolo di acido e specie chimiche, denominate leganti, quello di base donatrice del doppietto (App C.1 e C.2).

10.7 EQUILIBRIO DI AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA

L'equilibrio (10.5.5) è di fondamentale importanza per soluzioni acquose. In accordo con la legge di Guldberg e Waage (10.1.5) la costante di equilibrio di dissociazione ionica dell' H_2O (universalmente denominata K_w) a 25 °C risulta:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (10.7.1)$$

(la concentrazione molare di H_2O in acqua pura è una costante pari a 55,55 perché in un litro di acqua, cioè 1000 g, saranno presenti $1000 \text{ g}/18 \text{ (PM } \text{H}_2\text{O}) = 55,55$ moli di acqua; il termine costante $55,55^2$ viene conglobato nella K_w e pertanto formalmente scompare dall'equazione). Il prodotto $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ è denominato **prodotto ionico dell'acqua (K_w)**; tale prodotto, a 25 °C, deve risultare sempre uguale a 10^{-14} per qualunque soluzione acquosa. L'aggiunta di acidi determinerà naturalmente un incremento della concentrazione di H_3O^+ , ma a tale incremento farà seguito uno spostamento verso sinistra dell'equilibrio (10.7.1) tale da riportare a 10^{-14} il prodotto ionico $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$. Analogamente l'aggiunta di basi incrementerà la concentrazione di OH^- cui corrisponderà, per effetto dell'equilibrio mobile, una diminuzione di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ tale da mantenere il prodotto ionico pari al valore prescritto dalla K_w (10^{-14}).

pH e pOH – MISURE DI pH

L'acqua è il solvente più utilizzato (e utile!) nell'industria, in laboratorio, nei processi biologici. Le reazioni in mezzo acquoso, soprattutto quelle di interesse biochimico, dipendono drasticamente dalla concentrazione di H_3O^+ . Da qui la necessità di definire una scala di concentrazione di H_3O^+ universale, immediatamente comprensibile anche in ambiente non strettamente chimico. La scala prescelta è quella del **pH** (potenziale idrogeno); i valori numerici di questo parametro corrispondono al logaritmo decimale del reciproco della concentrazione molare idrogenionica $[\text{H}_3\text{O}^+]$. In termini matematici:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+], \text{ ed anche } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]. \quad (10.7.1)$$

Analogamente si usa definire il $-\log K$ (K = costante di equilibrio di una generica dissociazione) $\text{p}K$. La (10.7.1) è riportata spesso in forma logaritmica come:

$$\text{p}K_w = -\log K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]; \text{ per cui } \text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (10.7.2)$$

La (10.7.2) è un'equazione di grande utilità pratica: in acqua a 25 °C la somma di pH e pOH deve risultare sempre uguale a 14, questo significa che in acqua pura concentrazione molare di H_3O^+ , pari a quella di OH^- , è 10^{-7} ; in termini logaritmici pH

= $pOH = 7$. Soluzioni con queste caratteristiche sono definite neutre. L'aggiunta di un acido a soluzioni neutre porterà il pH in campo acido, a valori cioè inferiori a 7; l'aggiunta di una base innalzerà il pH in campo alcalino cioè a valori maggiori di 7.

Il pH di una soluzione può rapidamente, ma piuttosto approssimativamente, essere controllato mediante apposite striscette di indicatori universali, speciali carte impregnate di sostanze capaci di assumere colorazioni diverse in dipendenza dal valore del pH della soluzione acquosa che li bagna. Misure più precise ed accurate richiedono apparecchiature che vanno sotto il nome di **pH-metri** (§12.8). Questi strumenti sono dei potenziometri dotati di elettrodi in grado di assumere differenze di potenziale che sono funzione della concentrazione di H_3O^+ , ovvero del pH, delle soluzioni in cui vengono immersi. Per assolvere a questo compito i pH-metri necessitano di una periodica taratura che assicuri la corretta corrispondenza tra differenza di potenziale e pH. Anche le papille gustative, mediante appositi recettori posti sulla lingua, sono in grado di rivelare l'acidità traducendola in una sensazione di aspro. Il sapore aspro che caratterizza il succo di limone (acido citrico) è in buona parte legato alla sua acidità (pH circa 3). Il vino e la birra hanno un'acidità meno spiccata (pH di 4-5). Liquidi biologici quali la saliva e l'urina sono solo leggermente acidi (pH di 6,5-7). Il siero del sangue ha un valore di pH costante di circa 7,4. Bastano variazioni di decimi di pH per provocare patologie gravissime ed eventualmente la morte. Valori di pH più alcalini competono all'acqua del mare ed ai detergenti (pH 8-9). Le sostanze con pH superiore a 12,5 o inferiori a 2,5 sono catalogate come corrosive (caustiche).

10.8 ACIDI E BASI FORTI

Secondo le definizioni di B. & L. in acqua sono acidi forti gli acidi più forti di H_3O^+ . Si usa dire (anche se di dissociazione non si dovrebbe parlare) che tali acidi sono completamente dissociati. Il calcolo della concentrazione di H_3O^+ per questi acidi è in genere particolarmente agevole; infatti si può porre la concentrazione di acido pari alla concentrazione di H_3O^+ . Analogamente per le basi forti la concentrazione di base può essere considerata identica a quella di OH^- :

ACIDO FORTE: $[H_3O^+] = C_a$; (10.8.1)

BASE FORTE: $[OH^-] = C_b$; (10.8.2)

Le equazioni precedenti in realtà costituiscono sempre delle approssimazioni. Bisogna infatti ricordare che il solvente H_2O è di per sé un acido ed una base (anfiprotico). Pertanto oltre all'acido forte (o base forte) bisogna tener presente che esiste sempre un contributo di H_3O^+ ed OH^- dovuto alla dissociazione dell'acqua. Tale contributo, del tutto trascurabile in soluzioni di acido sufficientemente concentrate, smette di essere tale per soluzioni molto diluite. Ad una soluzione 0,001M di HCl corrisponderà una $[H_3O^+] = 0,001$, essendo il contributo dei protoni provenienti dalla dissociazione ionica dell'acqua del tutto trascurabile rispetto a

0,001M. Ma se la concentrazione di HCl fosse 10^{-7} M (o inferiore), il contributo della dissociazione ionica dell'acqua diventerebbe importante e non potrebbe più in alcun modo essere trascurato (vedi esercizio 4).

Calcoli esemplificativi

1) Calcolare la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in H_2O pura a 25°C .

Soluzione: In H_2O pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ perché per ogni molecola dissociata si forma un H_3O^+ ed un OH^- . La (10.7.1) può essere scritta come $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$ e quindi : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$; in queste condizioni ovviamente sarà anche: $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$.

2) Calcolare la concentrazione molare di H_3O^+ ed OH^- in una soluzione 10^{-2} M di HCl.

Soluzione: HCl è un acido forte cioè completamente dissociato in H_2O . La concentrazione di H_3O^+ sarà pertanto uguale a quella dell'acido (per tutti gli acidi forti monoprotici $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è uguale alla concentrazione dell'acido, se trascuriamo la minima quantità di H_3O^+ che proviene dalla dissociazione, sempre presente, dell' H_2O):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 10^{-2}.$$

Dal prodotto ionico dell'acqua $[\text{OH}^-] = K_w : [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} : 10^{-2} = 10^{-12}$.

3) Calcolare $[\text{OH}^-]$ ed $[\text{H}_3\text{O}^+]$ in una soluzione $2 \cdot 10^{-3}$ M di NaOH.

Soluzione: NaOH è una base forte cioè completamente dissociata quindi in Na^+ ed OH^- . La concentrazione di OH^- sarà uguale a quella di NaOH, ovvero sarà:

$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 2 \cdot 10^{-3}$; dal prodotto ionico dell'acqua:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-12}.$$

4) Calcolare il pH di una soluzione 10^{-7} M di HCl.

Soluzione: Oltre all' H_3O^+ proveniente dalla dissociazione di HCl (presente in modestissime concentrazioni) deve essere tenuta in considerazione la aliquota di H_3O^+ proveniente dall'equilibrio di dissociazione ionica dell'acqua (10.5.5) niente affatto trascurabile per una soluzione così diluita.

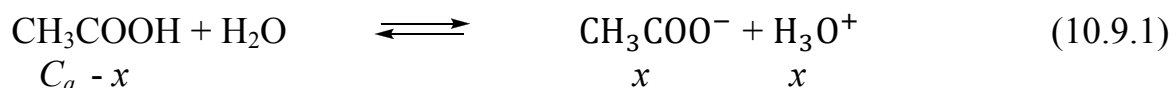


$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = (10^{-7} + x) \cdot x$; essendo 10^{-7} la concentrazione di H_3O^+ proveniente dalla dissociazione di HCl ed x quella proveniente dalla dissociazione dell' H_2O (pari quindi a quella di OH^- proveniente dalla medesima dissociazione). Risolvendo l'equazione di II grado: $x = [\text{OH}^-] = 6,18 \cdot 10^{-8}$.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = (10^{-7} + x) = (10^{-7} + 6,18 \cdot 10^{-8}) = 1,618 \cdot 10^{-7}$; per cui: pH = 6,79 e pOH = 7.21. La soluzione di HCl, come prevedibile, è acida (pH < 7). Il calcolo approssimato porterebbe ad un pH 7 (neutro) incompatibile con le caratteristiche acide di HCl.

10.9 ACIDI E BASI DEBOLI

La maggior parte delle sostanze definite acide sono **acidi deboli** (ed anche elettroliti deboli), perché il loro equilibrio di dissociazione, in acqua, è spostato verso la forma indissociata. Un classico acido debole in soluzione acquosa è l'acido acetico, CH_3COOH , il cui equilibrio di dissociazione ionica può così essere rappresentato:



(C_a = concentrazione analitica dell'acido ovvero concentrazione dell'acido in assenza di dissociazione; x = concentrazione di acido che subisce dissociazione).

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ è la costante di dissociazione dell'acido.} \quad (10.9.2)$$

Il basso valore della costante comporta un equilibrio fortemente spostato verso i reagenti. Per calcolare la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ di queste soluzioni è necessario conoscere, oltre alla concentrazione, anche la K_a dell'acido. Dall'equilibrio risulta che per ogni ione CH_3COO^- viene a formarsene uno di H_3O^+ . Trascurando l' H_3O^+ proveniente dalla dissociazione dell'acqua, sarà $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$. La (10.9.2) quindi diventa:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]; \text{ dunque } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (10.9.3)$$

La $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ sarà uguale alla concentrazione analitica di acido C_a meno la piccola concentrazione di acido dissociato posta uguale ad x : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - x$. Per $x \ll C_a$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_a$. La (10.9.3) può quindi essere così approssimata :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} \quad (10.9.4)$$

L'approssimazione è valida sin quando $100 \cdot K_a \leq C_a$, non è più valida per gli acidi che hanno una K_a relativamente alta (o che sono molto diluiti). In quest'ultimo caso va risolta un'equazione di II grado nella quale x rappresenta la $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$x^2 = K_a (C_a - x); \quad (10.9.5)$$

$$x^2 + K_a x - K_a C_a = 0; \quad (10.9.5a)$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [-K_a + (K_a^2 + 4 K_a C_a)^{1/2}]/2 \quad (10.9.6)$$

Calcolo esemplificativo

Si calcoli il pH di una soluzione 10^{-4}M di un acido HA con una K_a pari a 10^{-4} .

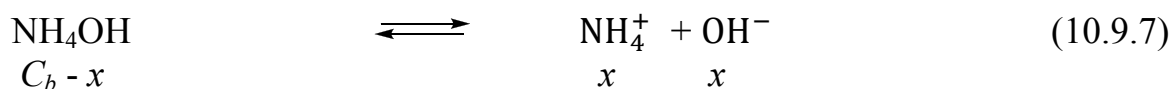
In questo caso $100 \cdot K_a \gg C_a$. Con la formula approssimata: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$ calcoleremmo una $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ ed un pH 4. Il risultato è chiaramente poco attendibile, in quanto è lo stesso valore che otterremmo per una soluzione 10^{-4}M di un acido forte. Inoltre è evidente che una $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ non può essere in alcun modo considerata trascurabile rispetto alla concentrazione analitica di acido C_a che ha lo stesso valore. E' obbligo quindi fare ricorso alla espressione quadratica (10.9.6):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [-K_a + (K_a^2 + 4K_a C_a)^{1/2}]/2 = [-10^{-4} + (10^{-8} + 4 \cdot 10^{-8})^{1/2}]/2 = 6,18 \cdot 10^{-5};$$

con un pH = 4,21 ed un grado di dissociazione (§10.9) dell'acido α pari a $6,18 \cdot 10^{-5}/10^{-4} = 0,618$ (61,8%). Nei comuni calcoli stechiometrici di acidi e basi in soluzione acquosa l'errore è considerato accettabile se contenuto entro il 5%. Questo criterio può essere utilizzato come guida per decidere l'utilizzo della formula approssimata 10.9.4 o la più precisa 10.9.6. Nel caso esposto l'errore introdotto dalla approssimazione sarebbe maggiore del 35%.

In modo del tutto analogo si procede per il calcolo di $[\text{OH}^-]$ quando si ha a che fare con soluzioni di basi. Se la base è forte essa sarà interamente dissociata ed, indicando con C_b la concentrazione della base forte, avremo: $[\text{OH}^-] = C_b$.

Se la base è debole come l'idrossido di ammonio NH_4OH specie soggetta a dissociazione in accordo all'equilibrio:



$$\text{con } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (10.9.8)$$

calcoleremo $[\text{OH}^-]$ analogamente a quanto riportato per gli acidi deboli (10.8.4):

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}; \text{ sostituendo a } [\text{NH}_4\text{OH}] = C_b - x \approx C_b:$$

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} . \quad (10.9.9)$$

La (10.9.9) è l'espressione che consente di calcolare la $[\text{OH}^-]$ di una soluzione di base debole di cui sia nota concentrazione e K_b .

Come per gli acidi deboli l'approssimazione di trascurare la frazione di base dissociata per il calcolo della $[\text{OH}^-]$ è valida per $100 \cdot K_b \leq C_b$. In caso contrario è obbligo far uso di una espressione quadratica analoga alla 10.9.6:

$$x = [\text{OH}^-] = [-K_b + (K_b^2 + 4K_b C_b)^{1/2}]/2 \quad (10.10.10)$$

10.10 GRADO DI DISSOCIAZIONE DI ACIDI/BASI DEBOLI

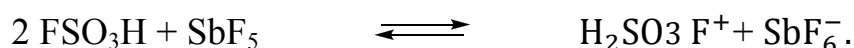
Analogamente a quanto fatto per la dissociazione dei gas (§10.1), si utilizza per gli acidi deboli il concetto di **grado di dissociazione α** , inteso come rapporto tra il n° di moli dissociate diviso per il n° di moli in assenza di dissociazione (frazione molare di sostanza dissociata). Per un acido debole quindi $\alpha \cdot C_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Sostituendo nella (10.9.4) abbiamo:

$$\alpha \cdot C_a = \sqrt{K_a \cdot C_a} ; \text{ quindi: } \alpha = \sqrt{K_a / C_a} ; \text{ o anche } \alpha = \sqrt{K_a V_m} \text{ essendo } C_a = V_m^{-1} ;$$

Il grado di dissociazione di un acido debole è quindi inversamente proporzionale a $\sqrt{C_a}$, e direttamente proporzionale alla radice quadrata del volume (V_m) in cui è sciolta una mole di acido. Per soluzioni estremamente diluite α tende ad 1; dunque l'acido debole, a diluizione infinita, si comporta come un acido forte (vedi §12.2). Per le basi deboli naturalmente il discorso è analogo.

Oltre pH 0, i super-acidi

Si afferma spesso erroneamente che la scala del pH va da 0 a 14. In realtà essa può estendersi a valori ben al di fuori di questo intervallo. Una soluzione di acido solforico concentrato (il cosiddetto 'oleum') può raggiungere il valore di pH -13. Valori di pH ancora più negativi sono raggiunti dall'acido fluorosolfonico FSO_3H e trifluorometansolfonico $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (detto anche acido triflico). Per questi e per analoghi composti, dotati di acidità superiore a quella degli acidi inorganici più forti, è stato coniato il termine di **superacidi**. L'acido più forte ed aggressivo (in grado di sciogliere la cera!) è il cosiddetto acido magico di Olah. Esso è in realtà la miscela di due sostanze, l'acido fluorosolfonico ed il pentafluoruro di antimonio che danno luogo al superacido secondo la reazione:

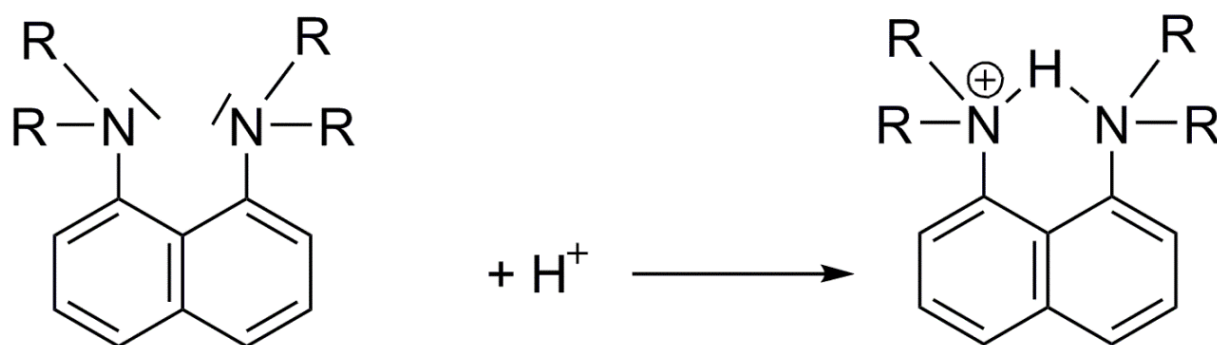


Questa miscela consente di raggiungere valori di pH inferiori a -31!

In realtà esiste un acido ancora più forte anche se insolitamente "gentile". E' il carborano $\text{HCB}_{10}\text{Cl}_{11}$ che si dissocia in H^+ e $\text{CB}_{10}\text{Cl}_{11}^-$. Nei comuni acidi la aggressività e la causticità sono dovute alle capacità ossidanti dell'anione (esaltate dall'ambiente acido), l'anione $\text{CB}_{10}\text{Cl}_{11}^-$ è molto stabile ed inerte per cui il carborano è capace di riempire di protoni la soluzione senza dar luogo ai fenomeni di aggressività chimica tipica degli altri acidi forti.

Il termine di **superbase** non gode di una definizione standard analoga a quella di superacido. In soluzione acquosa, lo ione OH^- è la base più forte che possa esistere (effetto livellante dell' H_2O). Soluzioni molto concentrate di NaOH , possono

comunque dar luogo a valori di pH maggiori di 14. A volte vengono denominate superbasi le “spugne di protoni” (proton sponges), nucleofili capaci di legare selettivamente i cationi H^+ . Questa specifica affinità è assicurata da grossi sostituenti che impediscono l’accesso di elettrofili più grossi. Il funzionamento di una classica spugna protonica è schematizzato sotto:



Esercizi

- 1) Calcolare il pH ed il pOH di soluzioni con le seguenti concentrazioni molari di ione idronio: a) 10,0; b) 1,0; c) 2,0; d) 0,10; e) 0,01; f) $5,0 \cdot 10^{-3}$.
- 2) Calcolare le concentrazioni molari di ione idronio di soluzioni con i seguenti pH: a) 2,5; b) 4,2; c) 5,7; d) 11,2; e) 13,0; f) 14,5.

10.11 ACIDI POLIPROTICI

Gli acidi sono sostanze con atomi di idrogeno legati ad atomi fortemente elettronegativi (molto spesso di ossigeno). In acqua (o in altri solventi polari) queste sostanze cedono un protone (per rottura ionica del legame eteropolare O-H) alla molecola di solvente. Alcune sostanze, classificate come acidi **poliprotici**, posseggono più di un idrogeno acido, possono cioè rilasciare più di un protone per molecola. Classici esempi di acidi poliprotici sono l'acido solforico H_2SO_4 (diprotico), e l'acido ortofosforico H_3PO_4 (triprotico). Il primo in acqua dà luogo ai seguenti differenziati equilibri di dissociazione ionica:

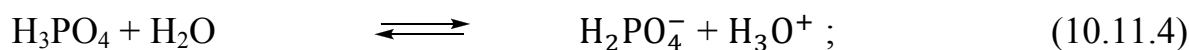


Mentre la prima dissociazione è completa (elettrolita forte), la seconda è parziale cioè di elettrolita debole, quantitativamente definibile mediante una costante di dissociazione moderatamente piccola:

$$K_2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 10^{-2}. \quad (10.11.3)$$

Il calcolo del pH di una soluzione di H_2SO_4 richiede che ai protoni provenienti dalla prima (completa) si aggiungano quelli della seconda (parziale) dissociazione. Una soluzione 10^{-2} M per effetto della prima dissociazione produrrà 10^{-2} mol/L di H_3O^+ cui ne vanno aggiunte $4,14 \cdot 10^{-3}$ provenienti dalla seconda dissociazione per un totale di H_3O^+ pari a $1,414 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ cui corrisponde un pH di 1,849 sensibilmente più basso del valore 2 calcolato trascurando la seconda dissociazione (vedi esercizio n° 3 alla fine del §10.14).

L'acido *orto*-fosforico dà luogo a 3 equilibri di dissociazione nettamente differenziati dai valori delle relative costanti di dissociazione:



$$\text{con } K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7 \cdot 10^{-3};$$



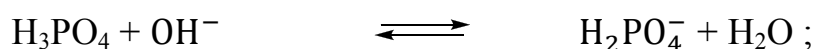
$$\text{con } K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6 \cdot 10^{-8};$$



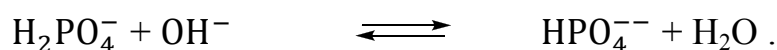
$$\text{con } K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-12} .$$

Il valore numerico delle costanti inequivocabilmente indica che la forza acida dei tre protoni è molto differente: l'incremento di carica negativa fa sì che il protone si dissocia dall'acido H_3PO_4 molto più facilmente che dall'acido H_2PO_4^- , il quale a sua volta si dissocia molto più facilmente di HPO_4^{2-} . Una soluzione di acido *orto*-fosforico si comporta quindi come una soluzione contenente tre differenti acidi di forza molto diversa. Il calcolo del pH di una soluzione di H_3PO_4 può essere eseguito prendendo in considerazione la dissociazione del primo protone, trascurando il contributo degli altri due acidi di forza sensibilmente minore. Analogamente il calcolo del pH di una soluzione di Na_3PO_4 potrà essere eseguito considerando l'idrolisi (§10.14) del solo anione PO_4^{3-} , trascurando il contributo di HPO_4^{2-} e di H_2PO_4^- . Il calcolo del pH dei sali acidi NaH_2PO_4 ed Na_2HPO_4 richiede formule derivate dall'applicazione degli opposti equilibri di dissociazione ed idrolisi, riportate in esteso nel §10.14 (idrolisi di sali acidi).

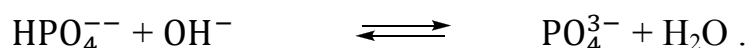
Una base forte come NaOH aggiunta a questa soluzione viene ad interagire con i protoni acidi in tempi nettamente separati. Infatti lo ione idrossido interagirà inizialmente con l'acido più forte presente in soluzione, ovvero H_3PO_4 , secondo la equazione:



sin quando in soluzione saranno disponibili molecole di H_3PO_4 , lo ione idrossido non interagirà con gli altri due acidi (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) presenti in soluzione. In presenza di più acidi infatti una base reagirà sempre preferenzialmente con l'acido più forte. Una volta esaurite le molecole dell'acido più forte, l'ulteriore aggiunta di base andrà ad attaccare il protone del secondo acido in ordine di forza (H_2PO_4^-) per dar luogo alla reazione:



Solo quando tutto l' H_2PO_4^- sarà esaurito, l'ulteriore aggiunta di OH^- determinerà la deprotonazione del terzo acido in ordine di forza, ovvero l' HPO_4^{2-} , secondo l'usuale schema:



Lo stesso ragionamento può essere fatto per l'aggiunta di acidi ad una soluzione di fosfati. La base più forte in soluzioni di fosfati sarà PO_4^{3-} . L'aggiunta di acido provocherà inizialmente la protonazione di questa base. Solo dopo l'intera protonazione di PO_4^{3-} l'ulteriore aggiunta di H_3O^+ provocherà la protonazione della seconda più forte base HPO_4^{2-} , ed infine, esaurita anche questa, avverrà la protonazione di H_2PO_4^- , la più debole tra le basi fosfatice (Fig 10.12.1).

10.12 CURVE DI DISTRIBUZIONE ACIDO-BASE CONIUGATA (SPECIAZIONE) IN FUNZIONE DEL pH

Gli acidi deboli in soluzione acida sono molto poco dissociati perché l'acidità tende a deprimere ulteriormente la già debole dissociazione dell'acido. Viceversa l'aggiunta di una base forte, sposta gradualmente l'equilibrio verso la base-coniugata dell'acido (verso la dissociazione). Incrementando il pH di queste soluzioni (aggiunta di OH^-) il valore della frazione molare acido/base-coniugata diminuisce sino ad assumere valore unitario quando il pH della soluzione uguaglia il $\text{p}K_a$ dell'acido debole. Infatti:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ passando ai log: } \text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (10.12.1)$$

La (10.12.1), nota come equazione di **Henderson-Hasselbach**, verrà ulteriormente discussa nel § 10.15 dedicato ai tamponi. L'espressione ci dice che per un $\text{pH} = \text{p}K_a$, $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0$, ovvero $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1$. L'ulteriore aggiunta di OH^- determinerà progressiva riduzione della frazione molare sino alla (quasi) totale scomparsa dell'acido. La progressiva variazione di rapporto molare è riportata da curve di distribuzione delle specie acido/base-coniugata in funzione del pH. Particolarmente istruttive e ricche di informazioni sono le curve di distribuzione dell'acido *orto*-fosforico tra tutte le possibili coppie acido/base-coniugata dell'acido poliprotico (Fig 10.12.1).

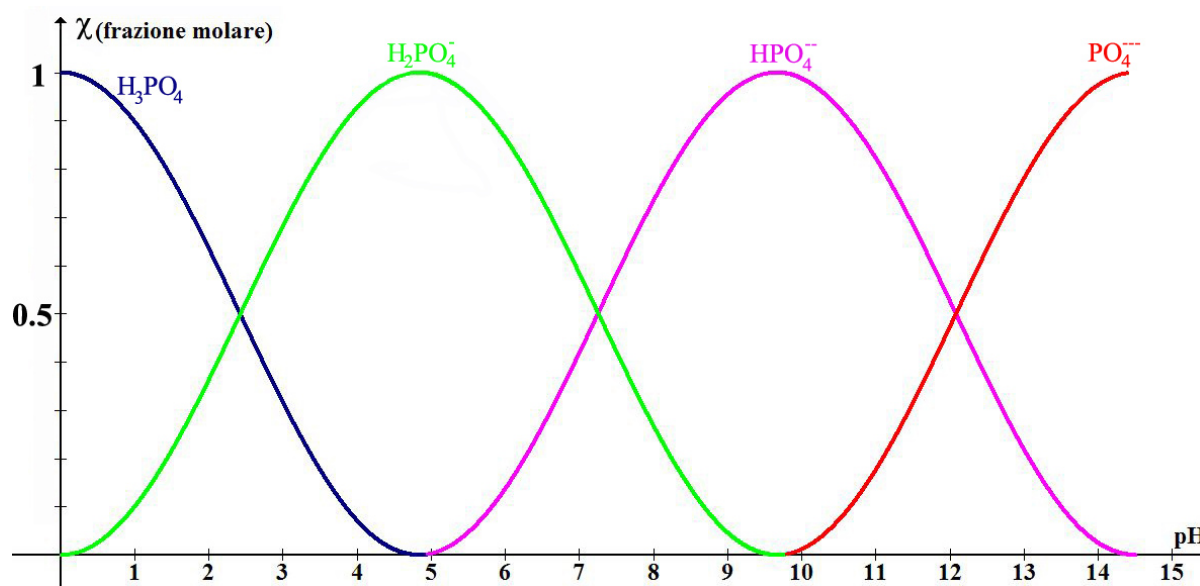


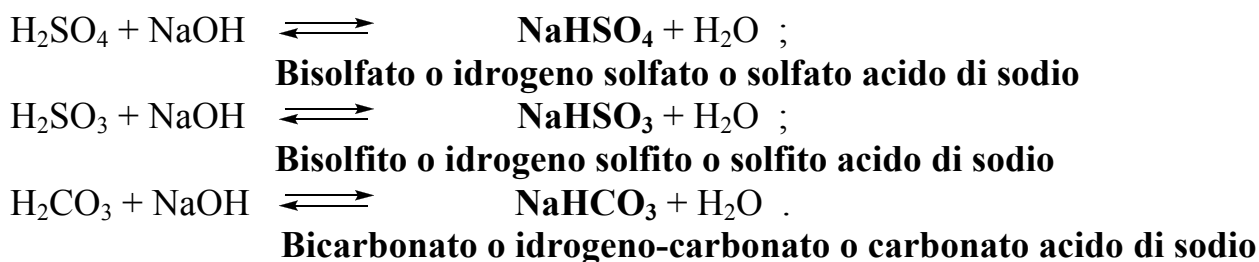
Fig 10.12.1 Diagramma delle frazioni molari delle varie specie (speciazione) provenienti dall'acido fosforico in funzione del pH.

Nel primo tratto del diagramma (pH 0-4,8) le due curve riportano la progressiva trasformazione di H_3PO_4 in H_2PO_4^- , nel secondo (pH 4,8-9,8) la trasformazione di H_2PO_4^- in HPO_4^{2-} , nel terzo (pH 9,8-14,8) la trasformazione di HPO_4^{2-} in PO_4^{3-} . Punti topici del diagramma sono quelli di intersezioni delle curve, situati a $\text{pH} = \text{p}K_1 = 2,15$; $\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,22$; e $\text{pH} = \text{p}K_3 = 12$, ed i massimi di $\text{pH} 4,7 = (1/2\text{p}K_1 + 1/2\text{p}K_2)$ e $\text{pH} 9,6 = (1/2\text{p}K_2 + 1/2\text{p}K_3)$. Nei punti di intersezione il rapporto acido: base coniugata è 1 (10.12.1). I massimi (pH 4,7 e 9,6) corrispondono alla quantitativa salificazione (deprotonazione) di H_3PO_4 e H_2PO_4^- (vedi idrolisi di sali acidi 10.14.12-14).

Diagrammi che riportano la ripartizione di un elemento o di una specie (in particolare ioni metallici) tra differenti forme per effetto di equilibri chimici che si stabiliscono con altri individui chimici presenti in soluzione, vengono denominati curve di speciazione; quelle degli acidi che per effetto della deprotonazione generano le proprie basi coniugate sono solo un esempio di queste classiche rappresentazioni (Fig 10.12.1). Queste curve, costruite mediante speciali programmi informatici col supporto di specifiche misure sperimentali, forniscono modelli attendibili di sistemi molto complessi, come ad esempio ioni metallici in soluzioni fisiologiche o in particolari tipi di terreni agricoli, acque marine o meteoriche, acque di scarico ecc. Questo tipo di analisi è particolarmente interessante quando solo alcune delle specie in equilibrio manifestano elevato carattere di tossicità o di pericoloso impatto ambientale. E' chiaro infatti che la determinazione della concentrazione totale di un elemento o di una specie fornisce in questi casi informazioni poco indicative sulla reale pericolosità di una particolare matrice. Un caso eclatante è rappresentato da soluzioni di composti del Cr elemento che presenta con numero di ossidazione (VI) un grado di tossicità enormemente superiore al (III). D'altro canto molti ioni metallici essenziali per le funzioni vitali vengono assorbiti solo se opportunamente complessati in determinati stati di ossidazione, questo significa che la 'biodisponibilità' di questi ioni è determinata più che dalla loro quantità totale, dal tipo di composto che essi vengono a formare nelle soluzioni con le quali i vari organismi sono in continuo scambio.

10.13 SALI E SALI ACIDI

Abbiamo già visto che acido e base hanno proprietà antitetiche; il mescolamento di loro soluzioni determina una rapida ‘neutralizzazione’, una reazione fortemente esotermica che cancella le originarie proprietà delle soluzioni. I prodotti di questa reazione sono denominati **SALI**, e la reazione di **neutralizzazione** è anche detta di **salificazione** (vedi §10.4). In acqua tutte le reazioni di neutralizzazione hanno alla base il medesimo processo: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + \approx 56 \text{ kJ}$; infatti indipendentemente dall’acido o dalla base coinvolti, la quantità di calore sviluppata da qualsiasi reazione di neutralizzazione è sempre di $\approx 56 \text{ kJ}$ per ogni equivalente di acido (o base). Il sale può essere considerato un derivato dell’acido nel quale il posto degli idrogeni ‘acidi’ è stato preso da uno ione metallico. Negli acidi poliprotici gli idrogeni sono più di uno, la sostituzione con ioni metallici avviene per stadi successivi (per via della diversa forza dei vari protoni degli acidi poliprotici), è pertanto possibile ottenere dei **sali acidi** cioè dei sali nei quali vi siano ancora idrogeni acidi. Esempi di questi sali sono:



Il prefisso bi- comunemente attribuito ai suddetti sali trae in inganno suggerendo la presenza di unità doppie, tuttavia è ancora oggi il nome più usato. Più razionale la nomenclatura che prevede la menzione degli idrogeni come sostituenti degli anioni. Nel caso dell’acido *orto*-fosforico i sali acidi vengono comunemente denominati *diidrogenoorto-fosfato di sodio* (NaH_2PO_4) e *monoidrogenoorto-fosfato di disodio* (Na_2HPO_4).

10.14 IDROLISI

La reazione acida (o basica) di un sale a volte non dipende dalla presenza di idrogeni acidi residui (o a volte di ioni idrossido residui) come abbiamo testé visto, ma da una reazione del sale con acqua che va sotto il nome di **idrolisi**. Il termine letteralmente significa ‘rottura’ dell’acqua, la reazione di idrolisi infatti comporta la scissione ionica di molecole di acqua. Responsabili di questa scissione possono essere sali che derivano da un acido o da una base debole. Se ad esempio sciogliamo in acqua l’acetato di sodio, sale di un acido debole ed una base forte, in soluzione vi saranno ioni Na^+ ed ioni CH_3COO^- . Quest’ultimo, base coniugata di un acido debole, è una

base forte capace di strappare un protone a molecole di acqua nella reazione che definiamo appunto di idrolisi:



con:
$$K_i = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} ; \quad (10.14.2)$$

la reazione può essere vista come la competizione di due basi CH_3COO^- ed OH^- per il protone dell'acqua; l'equilibrio è spostato verso sinistra perché l'idrossido è una base più forte. La base CH_3COO^- tuttavia è sufficientemente forte da competere nel sottrarre un ridotto n° di protoni alle molecole di H_2O e rendere la soluzione alcalina. La concentrazione di OH^- che si accumula per effetto della reazione di idrolisi può essere calcolata se è nota la concentrazione del sale e la costante di idrolisi K_i . Questa costante è uguale al rapporto tra la costante di dissociazione ionica dell'acqua K_w e la costante dell'acido K_a , infatti moltiplicando numeratore e denominatore della (10.14.2) per $[\text{H}_3\text{O}^+]$, otteniamo:

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow K_i = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_i = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (10.14.3)$$

La (10.14.3), tenuto conto che l'equilibrio di idrolisi (10.14.1) impone che per ogni ione OH^- debba formarsi una molecola di CH_3COOH , può essere scritta come:

$$K_i = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} ;$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} ; \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} [\text{CH}_3\text{COO}^-]} . \quad (10.14.4)$$

Indicando la concentrazione del sale con C_s , possiamo dire che la concentrazione molare di CH_3COO^- sarà uguale a $C_s - x$, ove x rappresenta la piccola quantità di sale che subisce idrolisi. Tale quantità è molto piccola nei casi comunemente presi in considerazione, e pertanto può essere tranquillamente trascurata rispetto a C_s , per cui la (10.14.4) può essere semplificata:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i \cdot C_s} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} ; \quad (10.14.5)$$

quest'ultima equazione ci consente di calcolare la concentrazione molare di OH^- conoscendo la concentrazione del sale e la costante acida dell'acido debole da cui il sale deriva.

Discorso del tutto analogo, pur con la ovvia limitazione che la idrolisi determinerà produzione di H_3O^+ e quindi una soluzione acida, può essere fatto per un sale che

deriva da un acido forte ed una base debole, ad esempio NH_4Cl . La reazione di idrolisi in questo caso sarà:



$$\text{con: } K_i = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (10.14.7)$$

Con le medesime considerazioni esposte per il sale dell'acido debole e base forte (CH_3COONa), per soluzioni di NH_4Cl troveremo che:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i[\text{NH}_4^+]} \quad ; \quad (10.14.8)$$

$$\text{ed essendo } [\text{NH}_4^+] \approx C_s; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \cdot C_s} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s}. \quad (10.14.9)$$

La espressione (10.14.9) consente un agevole calcolo della concentrazione molare di H_3O^+ conoscendo la concentrazione del sale e la costante basica (K_b) della base debole da cui il sale deriva.

Grado di idrolisi (α) di un sale

Analogamente a quanto detto per gli acidi e basi deboli (§10.9) si definisce, per i sali che si idrolizzano, un grado di idrolisi α pari al rapporto tra il n° di moli di sale che si idrolizzano ed il n° di moli di sale in assenza di dissociazione (la cosiddetta concentrazione analitica):

per un sale che dà luogo a idrolisi basica, $\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_s}$; per cui dalla (10.14.5)

$$\alpha = \sqrt{K_i/C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C_s}} = \sqrt{\frac{V_m K_w}{K_a}} \quad ; \quad (\text{con } C_s = V_m^{-1}). \quad (10.14.10)$$

(V_m = Volume molare, il volume entro il quale è solubilizzata 1 mole di sostanza pari al reciproco della concentrazione $1/c$).

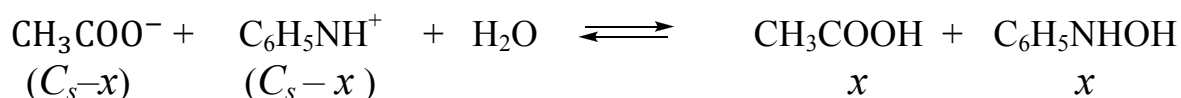
Analogamente per un sale che dà luogo ad idrolisi acida $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_s}$;

per cui dalla (10.14.9):

$$\alpha = \sqrt{K_i/C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C_s}} = \sqrt{\frac{V_m K_w}{K_b}} \quad ; \quad (\text{con } C_s = V_m^{-1}). \quad (10.14.11)$$

Idrolisi e pH di un sale di acido debole e base debole (CH₃COONH₄, ecc.)

I sali di acido debole e base debole mostrano un' idrolisi più accentuata. Prendiamo come esempio l'acetato di piridinio (CH₃COO C₆H₅NH) sale dell'acido acetico (CH₃COOH, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e dell'idrossido di piridinio (C₆H₅NHOH, $K_b = 10^{-8}$), per una concentrazione di sale (C_s) 0,1 M. Con buona approssimazione possiamo affermare che la base coniugata dell'acido debole (CH₃COO⁻) e l'acido coniugato della base debole (C₆H₅NH⁺), subiscano nella stessa percentuale la reazione di idrolisi perché il protone liberato dalla idrolisi dell'acido debole C₆H₅NH⁺ trova la più favorevole collocazione associandosi alla base CH₃COO⁻ :



$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+]} = \frac{K_w}{K_b K_a} = 5,5 \cdot 10^{-2} ;$$

sostituiamo nella equazione della costante di equilibrio i valori desunti dalla precedente approssimazione, e risolviamo rispetto ad x :

$$\frac{x^2}{(C_s - x)^2} = 5,5 \cdot 10^{-2}; x = 0,0185 = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}] = (\text{sale idrolizzato})$$

$$0,1 - x = 0,0815 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+] = (\text{sale non idrolizzato}).$$

Avendo determinato le concentrazioni di [CH₃COOH], [C₆H₅NHOH] (sale idrolizzato), e di [CH₃COO⁻], [C₆H₅NH⁺] (sale non idrolizzato), i valori numerici di [CH₃COOH] e [CH₃COO⁻] possono essere sostituiti nella espressione della costante di dissociazione dell'acido prima di risolvere rispetto ad [H₃O]⁺ :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ;$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (0,0185/0,0815) = 4,1 \cdot 10^{-6}; \text{ pH} = 5,39 .$$

La soluzione è debolmente acida perché l'acido acetico, pur debole, è più forte dell'idrossido di piridinio che è una base molto debole. Lo stesso risultato si otterrebbe sostituendo i valori di [C₆H₅NHOH] e [C₆H₅NH⁺] nella espressione della costante di dissociazione della base, da cui possono essere ricavati i corrispondenti [OH⁻] e pOH (si provi, per esercizio, questa affermazione).

Idrolisi di sali acidi (NaHCO₃, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ ecc.)

Questi sali subiscono gli effetti contrapposti dell'idrolisi basica e della dissociazione acida. Il problema può essere risolto solo tenendo in considerazione equilibri multipli. Si riportano nel seguito le formule risolutive per il calcolo di [H₃O⁺] e pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_s}{K_1 + C_s}} \quad (10.14.12) \text{ e per } K_1 \ll C_s: [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad ; \quad (10.14.13)$$

o in forma logaritmica:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2. \quad (10.14.14)$$

Applicando la formula approssimata 10.14.13, per una soluzione 0,1M di NaHCO₃ ($K_1 \approx 10^{-7}$, $K_2 \approx 10^{-11}$), si calcola $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$ e pH = 9 indipendentemente dalla concentrazione. Analogamente per una soluzione 0,1M di NaH₂PO₄ ($K_1 \approx 10^{-2}$, $K_2 \approx 10^{-7}$), avremo: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-5}$ e pH = 4,5. Per ottenere risultati più precisi e misurare la validità dell'approssimazione $K_1 \ll C_s$ si utilizzi per il calcolo la formula non approssimata (10.14.12), per entrambi i sali.

Esercizi

1) Calcolare il pH ed il pOH di una soluzione 1 M di CH₃COONa in acqua, ricordando che il K_a dell'acido acetico è $1,8 \times 10^{-5}$ e che la $K_w = 10^{-14}$.

Soluzione: Applicando la (10.14.5) $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i \cdot C_s}$; sostituendo i valori numerici:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1}{1,8 \times 10^{-5}}} = \sqrt{5,5 \times 10^{-10}} = 2,35 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4,63 \Rightarrow \text{pH} = 9,37.$$

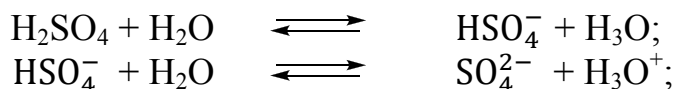
2) Calcolare il pH ed il pOH di una soluzione 0,2 M di NH₄Cl in acqua, ricordando che la K_b dell'idrato ammonico è $1,8 \times 10^{-5}$ e che la $K_w = 10^{-14}$.

Soluzione: Applicando la (10.14.9) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_i \cdot C_s}$; e sostituendo i valori numerici abbiamo:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 0,2}{1,8 \times 10^{-5}}} = (1,11 \times 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \times 10^{-5}; \quad \text{pH} = 4,98 \Rightarrow \text{pOH} = 9,02.$$

3) Calcolare il pH di una soluzione di H₂SO₄ 0,01 M ($K_{2a} = 10^{-2}$)

Soluzione: La concentrazione di acido è 10^{-2} M e la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è determinata dai due equilibri:



di cui il primo è totalmente spostato verso destra, mentre il secondo è regolato dalla costante $K_{2a} = 10^{-2}$. Per questo motivo, definendo x la concentrazione molare di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ proveniente solo dalla dissociazione del secondo equilibrio:

$$[\text{HSO}_4^-] = 10^{-2} - x; [\text{SO}_4^{2-}] = x; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} + x$$

$$K_{2a} = 10^{-2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x(10^{-2} + x)}{10^{-2} - x}$$

Risolvendo: $x = 4,14 \cdot 10^{-3}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,414 \cdot 10^{-2}$ M; pH = 1,849.

10.15 SOLUZIONI TAMPONE

Le soluzioni tampone hanno la capacità di preservare il proprio pH quasi inalterato, anche quando alla soluzione vengono aggiunte moderate quantità di un acido forte o di una base forte. Le medesime quantità di acido o base forte che determinerebbero variazioni di diverse unità pH se aggiunte ad una soluzione non tamponata, provocano in una soluzione tampone variazioni di decimi di pH. Uno dei modi più comuni di realizzare una soluzione tampone a pH acido, è quello di sciogliere in un solvente (in genere l'acqua) **un acido debole ed il suo sale con una base forte**. Essendo il sale un elettrolita forte darà luogo in soluzione alla base coniugata dell'acido debole, ed è proprio **la presenza dell'acido debole e della sua base coniugata che conferiscono le proprietà tampone alla soluzione**. Con riferimento all'acido acetico (CH_3COOH), esso formerà un tampone se alla soluzione dell'acido debole viene aggiunto dell'acetato sodico CH_3COONa . In soluzione acquosa l'acido ed il sale daranno luogo rispettivamente a CH_3COOH e ioni acetato CH_3COO^- , i due effettivi protagonisti dell'azione tampone. L'opposizione viene relizzata con modalità differenti a seconda che debba essere 'bloccato' una base o un acido. L'aggiunta di una base forte, supponiamo NaOH , viene immediatamente contrastata dall'acido debole che blocca l'idrossido mediante la reazione:



ovvero se trascuriamo lo 'ione spettatore' Na^+ :



La reazione trasforma la base forte OH^- nella base più debole CH_3COO^- che ovviamente determinerà una variazione di pH molto più modesta della base forte. Se invece alla soluzione tampone viene aggiunto un acido forte, ad es. HCl interverrà la base coniugata dell'acido debole, ovvero CH_3COO^- che provvederà immediatamente a trasformare l'acido forte in acido debole:



L'acido debole determinerà variazioni di pH molto più modeste di quelle che avrebbe provocato l'acido forte non tamponato. E' possibile, dall'equazione di dissociazione dell'acido debole 10.8.1 e 10.8.2, ricavare un'espressione che consente di calcolare la concentrazione di H_3O^+ e quindi il pH delle soluzioni tampone, note che siano la costante dell'acido K_a e le concentrazioni di acido e di base coniugata:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ; \text{ (10.8.2) risolvendo quest'ultima rispetto ad } [\text{H}_3\text{O}^+] :$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad ; \quad (10.15.4)$$

considerando che $[\text{CH}_3\text{COOH}] = n_a/V$; e $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = n_s/V$, ove n_a e n_s sono rispettivamente il n° di moli di acido e di sale, la (10.15.4) può essere scritta come:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{n_a}{n_s} \quad (10.15.5); \quad \text{passando ai log: } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_s}{n_a} \quad . \quad (10.15.6)$$

La 10.15.6, nota come **equazione di Henderson-Hasselbach**, era già stata riportata (10.12.1); l'equazione è molto nota e diffusa particolarmente in ambito biologico; si usa fare ad essa riferimento per descrivere le proprietà delle soluzioni tampone. L'equazione dimostra che il pH di una **soluzione tampone è indipendente dal volume**, pertanto la diluizione (aggiunta di solvente) non determina variazioni di pH. Le soluzioni tampone hanno un **massimo potere tampone** quando il rapporto $n_a/n_s = 1$, ma continuano orientativamente ad esercitare la funzione tampone finché il rapporto si mantiene entro un valore minimo di 0,1 e massimo di 10. In base a queste considerazioni dalla (10.15.6) si deduce che le soluzioni raggiungono il loro massimo potere tampone quando, essendo $\log \frac{n_a}{n_s} = \log 1 = 0$, **il pH è uguale al pK_a**. Inoltre, tenuto conto che il rapporto $\frac{n_a}{n_s}$ deve essere compreso tra 0,1 e 10 (rispettivi logaritmi -1 e +1), **l'intervallo di pH** entro il quale persiste il potere tampone della soluzione è dato dal **pK_a ± 1**. Pertanto, ricordando che l'acido acetico ha un pK_a di 4,8, il tampone acido acetico/acetato avrà massimo potere tampone a pH 4,8 e continuerà ad esercitare la sua funzione nell'intervallo di pH 3,8 e 5,8.

Soluzioni tampone a pH alcalini possono essere ottenute in modo del tutto analogo solubilizzando in acqua **una base debole ed un suo sale con un acido forte**. L'esempio classico è costituito da idrossido di ammonio (NH₄OH) e cloruro di ammonio (NH₄Cl). Le concentrazioni di ioni idrossido di queste soluzioni possono essere calcolate utilizzando l'equazione della K_b della base debole:

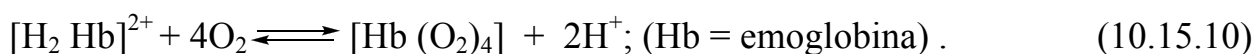
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad ; \quad \text{da cui: } [\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \quad ; \quad (10.15.7)$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{c_b}{c_s} = K_b \cdot \frac{n_b}{n_s} \quad (10.15.8); \quad \Rightarrow \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{n_s}{n_b} \quad . \quad (10.15.9)$$

La 10.15.9 è l'**equazione di Henderson-Hasselbach** per tamponi basici.

Molteplici sistemi tampone possono essere realizzati utilizzando coppie acido/base-coniugata provenienti da equilibri di acidi poliprotici come ad esempio l'acido *orto*-fosforico (H₃PO₄). A seconda del valore del pH l'acido può dar luogo a tre differenti coppie acido debole-base coniugata: una prima H₃PO₄/H₂PO₄⁻ esercita il massimo potere tampone ad un pH = pK₁ = 2,26 (rapporto H₃PO₄/H₂PO₄⁻ = 1), in un intervallo

tampone da pH 1,26 a 3,26. Una seconda coppia ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), ha massimo potere tampone a $\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,21$ in un intervallo tampone da pH 6,21 a 8,21. Una terza coppia infine ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$) ha massimo potere tampone a $\text{pH} = 12$, con intervallo 11-13. Di particolare interesse biologico è la seconda di queste coppie ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) perché svolge un ruolo importante nel controllo del **pH del sangue attorno a 7,4**. Da notare che il siero ‘bagna’ ed è quindi in equilibrio eterogeneo con le ossa (fosfato di calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), quindi ha un riserva praticamente illimitata di ioni fosfato cui eventualmente attingere per rigenerare il sistema tampone. Poiché l’efficienza degli enzimi è strettamente legata al valore del pH, il controllo di questo parametro è di estrema importanza biologica. Al mantenimento del pH ai valori fisiologici concorrono una complessa rete di tamponi inorganici ed organici. Gli ioni fosfato hanno nel siero una concentrazione troppo bassa ($\approx 1,5 \text{ mM}$) per assicurare la immediata completa copertura, più importante a tal fine è la coppia ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$) continuamente riprodotta dal metabolismo dei vari tessuti. Il $\text{p}K_1$ di H_2CO_3 è 6,35 il che significa che al pH del siero ($\approx 7,4$) oltre il 90% della coppia tampone è nella forma basica. In queste condizioni il potere tampone è nettamente inferiore al valore massimo, ma viene incrementata la capacità di opporsi all’effetto di sostanze acide, proprietà molto importante dal punto di vista fisiologico. Nel corso di processi metabolici, specialmente quelli accelerati da attività fisica, vengono prodotte notevoli quantità di sostanze acide che è necessario tamponare con urgenza. Una di queste è l’acido lattico che viene immediatamente deprotonato dallo ione bicarbonato HCO_3^- ; la risultante H_2CO_3 viene successivamente scissa dalla anidasi carbonica in H_2O e CO_2 , e quest’ultima espulsa per espirazione. La maggior parte dell’attività tampone nel sangue è tuttavia svolta dalle proteine, soprattutto mediante i residui istidinici dei gruppi imidazolo, e dagli aminoacidi grazie alla presenza nella medesima unità molecolare di un gruppo funzionale acido $-\text{COOH}$ e di uno basico $-\text{NH}_2$. Il tampone biologico più importante è annidato nella parte proteica del sistema emoglobina-ossiemoglobina che può essere visto come un acido diprotico che si dissocia secondo la seguente equazione:



Il $\text{p}K_a$ dei due protoni acidi è $\approx 7,4$, pressochè identico perché gli idrogeni acidi si trovano su due diverse subunità. Il valore è perfettamente idoneo a tamponare al pH tipico del siero. L’equazione (10.15.10) dimostra che l’ambiente acido favorisce la forma deossigenata dell’emoglobina, quindi un incremento di acidità durante l’attività fisica sarebbe particolarmente pericoloso perché, spostando l’equilibrio verso sinistra, renderebbe più difficoltoso l’approvvigionamento di ossigeno.

Antiacidi

Il pH del nostro stomaco è molto basso variabile tra 1 e 2. L'ambiente acido è necessario per operare la scissione delle proteine (nutrimento per noi indispensabile) molecole troppo grosse per poter diffondere nel sangue. E' quindi necessaria la loro preliminare scissione in aminoacidi, reazione che avviene per effetto di specifici enzimi che operano in ambiente molto acido. A mantenere basso il pH dello stomaco provvede una proteina integrale di membrana attraverso un processo biochimico denominato pompa protonica. Nonostante la mucosa gastrica sia adeguatamente protetta a volte l'eccesso di acido riesce a raggiungere le terminazioni nervose e causa un forte bruciore e a lungo andare può ingenerare ulcere. Per eliminare il bruciore ed i danni collaterali si utilizzano diverse tipologie di farmaci. La più semplice è costituita da sostanze basiche capaci di neutralizzare l'acido. Tra queste NaHCO_3 , CaCO_3 , Mg(OH)_2 , MgO , Al(OH)_3 ed altre. Non possono essere usate basi forti solubili quali KOH o NaOH , perché a loro volta caustiche; Mg(OH)_2 ed MgO pur essendo basi forti possono essere tranquillamente somministrate perché la bassa solubilità impedisce alle soluzioni di raggiungere valori di pH molto alcalini. Questi farmaci danno un immediato sollievo, ma purtroppo solo di breve durata. Un'altra categoria di antiacidi è costituita dagli inibitori della pompa protonica. Gli inibitori stabiliscono legami covalenti con i gruppi tiolici della proteina distruggendo irreversibilmente le pompe protoniche. Poiché la sintesi di nuove pompe richiede 18-24 h questi farmaci arrivano a proteggere dall'acidità per un'intera giornata. A questi vengono associati farmaci capaci di proteggere la mucosa gastrica per stratificazione. Purtroppo tutti gli antiacidi hanno importanti controindicazioni.

DA RICORDARE:

1) Equazioni di Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n_s}{n_a}; \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{n_s}{n_b};$$

2) massimo potere tampone: $\text{pH} = \text{p}K_a, (\frac{n_a}{n_s} = 1);$

3) intervallo di pH di un tampone: $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1, (\frac{n_a}{n_s} \text{ da } 10 \text{ a } 0,1).$

Esercizi

1) Calcolare il pH di una soluzione acquosa di 3 g/L di CH_3COOH .

A 3 diversi campioni di 100 mL della soluzione vengono aggiunti rispettivamente:

a) 50 mL di NaOH 0,05 M; b) 100 mL di NaOH 0,05 M; c) 150 mL di NaOH 0,05 M.

Calcolare: il pH di ogni soluzione.

2) Calcolare i mL di una soluzione 0,1 M di NaOH che è necessario aggiungere a 100 mL di una soluzione 0,1 M di CH_3COOH , per portare il pH a 5,20.

3) Calcolare il pH di 100 mL di una soluzione di acido *orto*-fosforico 0,1M dopo le seguenti aggiunte di una soluzione di NaOH 0,1 M:

a) 50 mL; b) 100 mL ; c) 150 mL; 200 mL; 250 mL; 300 mL; 500 mL.

4) Calcolare quanti mg di $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sono necessari per neutralizzare 250 mL di una soluzione a pH 1,2.

5) 5,2 mL di H_3PO_4 puro ($d = 1,885$) vengono sciolti in 1,0 L di H_2O . Calcolare il volume di NaOH 0,1 M necessario per portare il pH della soluzione a:

a) 2,15; b) 2,60; c) 7,22; d) 7,60; e) 9,61; f) 12,00.

6) A 500 mL di H_2O vengono aggiunti 16,4

di Na_3PO_4 (considerare invariato il volume). Calcolare il volume di soluzione di HCl 0,1 M necessario per portare il pH della soluzione a:

a) 9,61; b) 7,22; c) 6,60; d) 2,60; e) 2,00.

7) Calcolare la speciazione di H_3PO_4 0,1 M ai seguenti valori di pH:

a) 7,00; b) 2,00; c) 2,50; d) 8,00; e) 12,00.

Costanti dell'acido *orto*-fosforico:

$K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 10^{-12}$.

$\text{p}K_1 = 2,15$; $\text{p}K_2 = 7,22$; $\text{p}K_3 = 12,00$.

FORMULE RISOLUTIVE PER EQUILIBRI ACIDO-BASE IN H₂O

ACIDO FORTE: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$;

BASE FORTE: $[\text{OH}^-] = C_b$;

ACIDO DEBOLE (approssimata): $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$;

ACIDO DEBOLE : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [-K_a + (K_a^2 + 4K_a C_a)^{1/2}]/2$;

BASE DEBOLE (approssimata): $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$;

BASE DEBOLE : $[\text{OH}^-] = [-K_b + (K_b^2 + 4K_b C_b)^{1/2}]/2$.

IDROLISI

SALE ACIDO FORTE BASE DEBOLE: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s}$;

(es. NH₄Cl)

SALE BASE FORTE ACIDO DEBOLE: $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s}$;

(es. CH₃COONa)

SALE ACIDO CON IDROLISI BASICA: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_s}{K_1 + C_s}}$ (10.14.12)

(es. NaH₂PO₄)

SALE ACIDO CON IDROLISI BASICA ($C_s \gg K_1$): $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$

(es. NaH₂PO₄ approssimata).

SALE ACIDO DEBOLE BASE DEBOLE: $K_i = \frac{K_w}{K_b K_a}$.

(es. NH₄CH₃COO).

TAMPONI

TAMPONE ACIDO: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_a}{C_s} = K_a \frac{n_a}{n_s}$; (10.15.5)

pH = pK_a + log $\frac{n_s}{n_a}$; (Henderson-Hasselbach) ; (10.15.6)

(es. CH₃COOH + CH₃COONa)

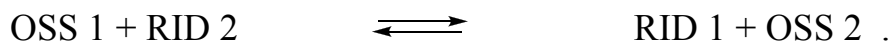
TAMPONE BASICO: $[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s} = K_b \cdot \frac{n_b}{n_s}$; (10.15.8)

pOH = pK_b + log $\frac{n_s}{n_b}$; (Henderson-Hasselbach) . (10.15.9)

(es. NH₄OH + NH₄Cl)

10.16 OSSIDO RIDUZIONI

Le reazioni acido-base comportano scambio di protoni, trasferiti da un donatore ad un accettore. L'altra grande famiglia di reazioni chimiche, quella delle **ossido-riduzioni**, comporta, nell'ambito di uno schema generale molto simile, trasferimento di elettroni da una specie donatrice, che prende il nome di **riducente**, ad una specie accettrice, che prende il nome di **ossidante**. Come per le reazioni acido-base donatore ed accettore sono complementari, non può esistere l'uno in assenza dell'altro. Le reazioni di ossido-riduzione richiedono sempre un equilibrio tra due coppie redox; il riducente infatti, dopo aver ceduto e^- , si trasforma nell'ossidante coniugato, così come l'ossidante dopo aver ricevuto gli e^- si trasforma nel riducente coniugato, in ottemperanza allo schematico equilibrio:



Un aspetto fondamentale di queste reazioni è che il n° di e^- che vengono ceduti dalla prima coppia redox deve risultare uguale al n° di e^- acquistati dalla seconda coppia. Per assicurare questa eguaglianza è necessario che le reazioni assumano i corretti coefficienti stechiometrici.

10.17 NUMERO DI OSSIDAZIONE

Gli atomi nei vari composti acquistano cariche positive o negative in seguito a cessione o acquisto di elettroni. Si definisce **numero di ossidazione (n.o.)** di un elemento, il numero formale di elettroni ceduti (numeri positivi) o acquistati (numeri negativi) a seguito della formazione di legami con altri elementi. Il formalismo del n.o. consente di valutare la carica che si è localizzata su ciascun atomo di un composto a seguito di trasferimento di e^- (vedi Cap 6 e App G). E' opportuno specificare che i n.o. non rappresentano una realtà fisica, nel senso che un valore di +6 non corrisponde certamente ad una carica di 6+ (perdita netta di 6 e^-). La carica calcolata dal n.o. viene fuori dall'assunzione (non vera) che i legami tra atomi di diversa elettronegatività siano ionici al 100%, ovvero che il doppietto di legame sia interamente trasferito sull'atomo più elettronegativo. Nonostante la carenza di fondamento fisico il n.o. è un parametro di grande interesse chimico. La variazione di n.o. nel corso di una trasformazione chimica, ad esempio, è prova certa che è avvenuta una reazione di ossido-riduzione (trasferimento elettronico). E' possibile calcolare il n.o. di ciascun atomo in una molecola utilizzando poche regole fondamentali:

a) Agli atomi, nelle loro forme elementari, vengono attribuiti numeri di ossidazione uguali a zero. Ad esempio, in H_2 , O_2 , O_3 , P_4 , Mg , Ne , ecc., il n.o. di ogni singolo elemento è 0 (zero).

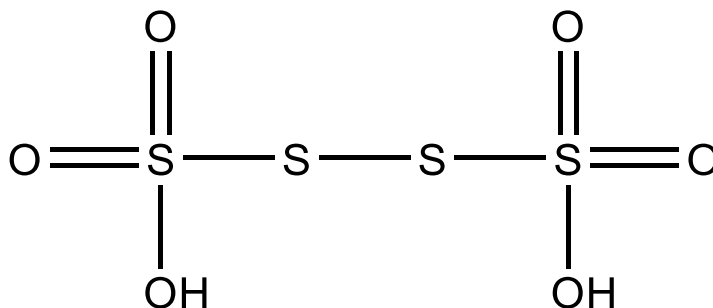
b) Il n.o. dell'ossigeno nei composti, è quasi sempre uguale a -2 . Fanno eccezione i perossidi e in genere quei composti nella cui molecola è presente un legame $O-O$, in questi casi il n.o. di O è -1 . Fa anche eccezione il fluoruro di ossigeno OF_2 ; solo in questo composto, il n.o. dell'ossigeno è uguale a $+2$ a causa dei legami con l'unico elemento più elettronegativo.

c) Il n.o. dell'idrogeno è generalmente $+1$. Fanno eccezione gli atomi di idrogeno presenti in quei rari composti nei quali risultano legati direttamente ad un metallo (idruri), in cui il n.o. è -1 .

d) I metalli alcalini, i metalli alcalino-terrosi e i metalli terrosi hanno rispettivamente n.o. $+1$, $+2$ e $+3$. Tutti gli altri metalli, compresi gli elementi di transizione, e i non metalli, hanno numero di ossidazione variabile, anche per quanto riguarda il segno.

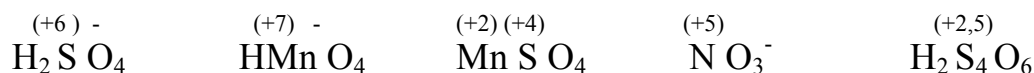
e) La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi presenti in una molecola neutra, deve essere zero; mentre, in uno ione, assume il valore della carica elettrica da esso posseduta.

Allo stato elementare il n.o. di ogni elemento è 0, perché, per definizione di stato elementare, non ha acquisito né donato e^- . Nei vari composti gli elementi mostrano valori di n.o. notevolmente variabile da composto a composto. Il limite massimo al n° di e^- ceduti possiamo porlo pari al Gruppo di appartenenza, mentre il minimo sarà il Gruppo di appartenenza -8 ; infatti è estremamente difficile strappare e^- a 'gusci chiusi' così come è difficile spingere un atomo che ha già completato l'ottetto ad assumere altri e^- . Vi sono casi in cui il n.o. di un elemento non è un numero intero; ciò dipende dal fatto che gli atomi di quell'elemento all'interno della molecola non sono equivalenti. Valga come esempio per tutti quello dell'acido tetrat ionico, $H_2S_4O_6$.



La formula di struttura evidenzia la diversa natura degli atomi di zolfo. Per il calcolo del n.o. o si possono seguire due strategie diverse: attribuire ai singoli atomi di zolfo diversi valori di n.o., oppure ricavare un valore medio uguale per tutti e quattro gli atomi. In accordo alla prima si potrebbe attribuire n.o. $= +6$ agli atomi di S 'esterni', per similitudine alla molecola di acido solforico analogo ai due frammenti esterni, e n.o. $= -1$ agli atomi centrali, analoghi ai perossidi. Alternativamente, attenendosi alle regole empiriche enunciate, si può associare a tutti gli atomi S il valore di n.o. medio

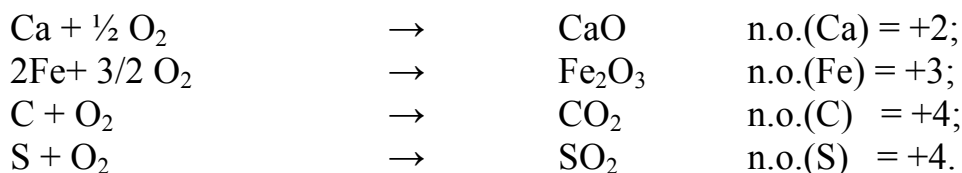
+2,5 [dal calcolo: (12-2):4]. I numeri di ossidazione si riportano a volte nelle formule chimiche al di sopra degli elementi corrispondenti come indicato nel seguito:



Non è in genere necessario riportare quelli di H ed O perché convenzionalmente posti uguali rispettivamente a +1 e -1. Spesso nelle formule gli stati di ossidazione (n.o.) sono specificati con numeri romani per evitare confusioni con la carica degli ioni.

REAZIONI DI OSSIDAZIONE

Tutti gli elementi (n.o. = 0), con pochissime eccezioni, si combinano facilmente con ossigeno per dar luogo agli ossidi:



In ogni caso (eccettuando il fluoro F_2) la reazione con ossigeno comporta un aumento del n.o. dell'elemento. Tutte queste reazioni possono essere formalmente viste come reazioni di trasferimento elettronico dall'elemento X all'ossigeno che raggiunge il suo n.o. favorito di -2. Le reazioni di combustione altro non sono che reazioni di combinazione con ossigeno, a volte così rapide ed esotermiche da accendere una fiamma luminosa.

10.18 BILANCIAMENTO DELLE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE (REDOX)

Il criterio guida per una corretta scrittura (bilanciamento) delle reazioni di ossido-riduzione è che gli elettroni ceduti dal riducente debbono essere uguali agli e^- acquisiti dall'ossidante. Un metodo molto utile per non incorrere in errore, è quello di seguire la metodologia standard nota come **metodo di bilanciamento ionico/elettronico**. Il metodo prende in considerazione solo le specie ioniche effettivamente protagoniste della reazione, inoltre il processo in una prima fase viene idealmente separato in due semireazioni. La prima semireazione, riferita all'ossidante, riporta la coppia redox costituita dalla forma ossidata di partenza (reagente) e da quella ridotta di arrivo dopo l'acquisizione degli e^- . La seconda riporta la seconda coppia redox (complementare alla prima), ovvero il riducente e la forma ossidata nella quale il riducente si trasforma dopo aver ceduto gli e^- . Scritte le due coppie redox bisogna completare le due semireazioni secondo uno schema che prevede tre distinti stadi:

- 1) *riportare il n° di e^- coinvolti nella trasformazione per ciascuna coppia. Per far questo è sufficiente calcolare il n° di ossidazione degli elementi nelle forme ossidate e ridotte, e aggiungere alla forma ossidata di ciascuna coppia un n° di e^- pari al salto di n° di ossidazione.*
- 2) *Bilanciare le cariche tra reagenti e prodotti di ciascuna semireazione. Il bilanciamento deve essere fatto mediante opportuna aggiunta di H^+ , se la reazione decorre in ambiente acido, OH^- se in ambiente alcalino.*
- 3) *Bilanciare le masse delle due semireazioni mediante aggiunta di H_2O .*

Come esempio della procedura descritta prendiamo in considerazione la reazione tra $KMnO_4$ e HCl in ambiente acido per via dell' HCl . Dobbiamo per prima cosa individuare le due coppie redox, ovvero MnO_4^- ossidante coniugato di Mn^{++} (prima coppia), e Cl^- riducente coniugato a Cl_2 (seconda coppia). La prima coppia prevede il passaggio del manganese da uno stato di ossidazione +7 ad uno stato +2, possiamo quindi aggiungere alla forma ossidata 5 e^- (stadio 1), secondo la seguente parziale semireazione:



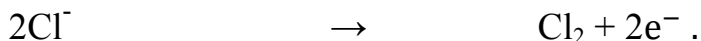
Al primo membro dell'equazione ci sono a questo punto 6 cariche negative, al secondo 2+, con una differenza di carica di 8. In accordo con quanto previsto dallo stadio 2, bilanciamo la semireazione aggiungendo 8 H^+ secondo la seguente semireazione parziale:



In accordo con quanto previsto dallo stadio 3 bilanciamo le masse aggiungendo 4 molecole di H₂O, per la completa semireazione dell'ossidante :



Con il medesimo procedimento scriviamo la semireazione della coppia riducente:



Si deve ora provvedere ad unificare le due semireazioni che, ricordiamolo, avvengono contemporaneamente e sono scritte separatamente solo per comodità di analisi. Per assicurarci che il n° di e⁻ coinvolti nella semireazione dell'ossidante siano uguali a quelli della semireazione del riducente, ognuna delle 2 semireazioni va moltiplicata per il n° di e⁻ coinvolti nell'altra semireazione, prima di eseguire l'operazione di somma:



Gli e⁻, se i coefficienti di moltiplicazione sono corretti, risulteranno uguali al 1° ed al 2° membro dell'equazione, e possono essere eliminati dall'equazione finale. Il "totale" rappresenta la reazione così come effettivamente avviene in soluzione, senza tutti quegli ioni che, pur se presenti in soluzione, non vengono direttamente coinvolti nella reazione redox. E' ovviamente possibile scrivere la medesima reazione in **forma molecolare**, riportando le forme molecolari di ogni specie partecipante (non si può parlare di molecole per sostanze ioniche). La corretta scrittura di queste reazioni secondo formule molecolari, può essere eseguita con grande facilità utilizzando come guida la reazione ionica ed accoppiando cationi ed anioni in modo da dar luogo a formule molecolari neutre. Nella reazione tra KMnO₄ ed HCl ai cationi dovrà accoppiarsi Cl⁻, agli anioni K⁺, la reazione così diventa:

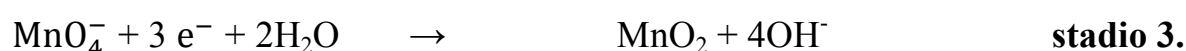


Da notare che in questa reazione l'acido cloridrico svolge una doppia funzione: quella di riducente espletata da 10 Cl⁻ quella di acido espletata da 16 H⁺, quindi occorrono 16 HCl per fornire gli H⁺ necessari, ma solo 10 dei 16 Cl⁻ impiegati vengono ossidati.

Un secondo esempio di bilanciamento di reazione redox lo forniamo per il medesimo ossidante in soluzione alcalina per KOH, nella reazione tra KMnO₄ ed H₂O₂

(perossido di idrogeno, commercialmente chiamato acqua ossigenata). Individuiamo preliminarmente le coppie redox. La forma ridotta coniugata dell'ossidante MnO_4^- in ambiente alcalino è MnO_2 , quindi Mn effettua un differente salto di n.o. da +7 a +4 (prende solo $3e^-$). La forma ossidata del riducente H_2O_2 è l'ossigeno atmosferico O_2 , con un salto di n.o. dell'ossigeno da -1 a 0. C'è da notare che il perossido di idrogeno, che normalmente può essere considerato un ossidante perché il suo punto di arrivo preferito è H_2O , si comporta qui da riducente per effetto della forte spinta verso la riduzione esercitata da MnO_4^- . In maniera analoga a quanto abbiamo visto per gli acidi e per le basi, lo specifico ruolo di un reagente non può essere individuato *a priori*, al di fuori del contesto chimico in cui si svolge la reazione. Il ruolo di ossidante o riducente di una specie in una reazione redox, può essere stabilito solo dopo aver specificato il partner con il quale la prima specie si confronta.

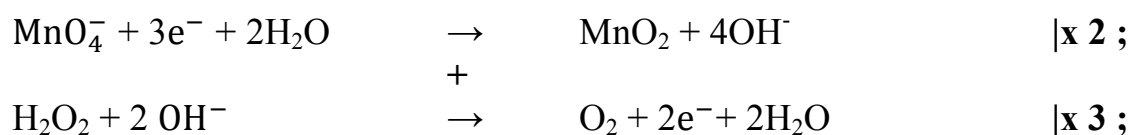
La semireazione dell'ossidante MnO_4^- seguendo sempre il procedimento dei 3 successivi stadi può così procedere:



La semireazione del riducente:



Sommando le semireazioni delle due coppie redox dopo averle moltiplicate per gli opportuni coefficienti stechiometrici abbiamo:



La (10.18.2) è la reazione di ossidoriduzione completa in forma ionica, da questa possiamo desumere quella molecolare, ricordando che il catione da associare agli anioni è in questo caso K^+ (la reazione ha luogo in soluzione di KOH):



Il compito più difficile per bilanciare una reazione di ossidoriduzione è quello di individuare il riducente coniugato dell'ossidante e l'ossidante coniugato del riducente, ovvero le 2 coppie redox protagoniste. In Tab 10.18.1 vengono riportati i più comuni ossidanti con il rispettivo riducente coniugato (prima coppia redox OSS1/RID1). Ad ognuna di queste coppie possono essere associate un buon n° di differenti coppie redox (seconda coppia redox RID2/OSS2), ovverosia di riducenti che possono essere ossidati da quello specifico ossidante. La Tab 10.18.1, consente di bilanciare correttamente un gran n° di reazioni di ossidoriduzioni.

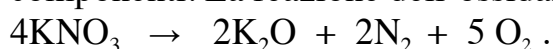
Tab 10.18.1 Principali semicoppie di comuni specie ossidanti e riducenti in H_2O .

Soluzione	Ossidante	Forma Ridotta	Riducente	Forma Ossidata
	(Oss1)	(Rid1)	(Rid2)	(Oss2)
Acida	MnO_4^-	Mn^{2+}	H_2S HSO_3^- H_2O_2 Fe^{2+} Sn^{2+} $C_2O_4^{2-}$ I, Cl, Br^-	S SO_4^{2-} O_2 Fe^{3+} Sn^{4+} CO_2 I_2, Cl_2, Br_2
Alcalina	MnO_4^-	MnO_2 (Mn, +IV)	S^{2-}, SO_3^{2-} I, NO_2^-	S, SO_4^{2-} IO_3^-, NO_3^-
Acida	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	H_2S HSO_3^- Fe^{2+} Sn^{2+} I, Cl, Br^-	S SO_4^{2-} Fe^{3+} Sn^{4+} I_2, Cl_2, Br_2
HNO₃ concentrato	NO_3^-	NO_2	Cu, Ag H_2S, I_2	Cu^{2+}, Ag^+, S e SO_4^{2-}, IO_3^-
diluito	NO_3^-	NO	Cu, Ag, H_2S	Cu^{2+}, Ag^{2+}, S
NO_3^- alcalino	NO_3^-	NH_3	Al, Zn, Mg	$Al^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$

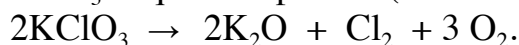
Nota: Nelle reazioni di ossidoriduzione si rappresenta il protone con H^+ anzicchè H_3O^+ , preferito per la rappresentazione di equilibri acido-base. A prescindere dalle differenze formali, il protone 'nudo' in H_2O non esiste. Esso è associato ad un grappolo di molecole di H_2O , in uno scenario di grande variabilità flussionale. La formula più realistica, anche se scomoda da riportare, sarebbe: $[H(H_2O)_n]^+$, dove n è un numero che cambia continuamente con grande rapidità, e la carica positiva è difatto distribuita su tutto il 'grappolo' (cluster) di n molecole di H_2O .

Le ossido-riduzioni di esplosivi e giochi d'artificio

Le reazioni di ossido-riduzione più comuni sono quelle di combustione con ossigeno. Queste reazioni a temperatura ambiente sono lente a causa della inerzia cinetica dell'O₂ (§6.12). Le reazioni di ossidazione tuttavia possono diventare estremamente violente se condotte con speciali ossidanti solidi. Il funzionamento di numerosi esplosivi è fondato sulla peculiare proprietà di alcuni ossidanti di fornire ossigeno immediatamente disponibile per la successiva reazione di ossidazione. Il costituente fondamentale di questo tipo di esplosivi è la polvere pirica (detta anche polvere nera), una miscela di KNO₃ (74%), carbonella di legna (16%), S (10%) e tracce di altri componenti. La reazione dell'ossidante può essere così schematizzata:



Ancora più violenta è la ossidazione ad opera del KClO₃ che a volte sostituisce il KNO₃ in questi esplosivi (aumentandone la pericolosità):



L'ossigeno liberato in queste reazioni si combina immediatamente con le sostanze riducenti componenti la polvere per produrre i gas ed il calore che danno luogo all'esplosione:



alla miscela esplosiva dei giochi artificiali vengono aggiunti sali di metalli, i cui elettroni danno luogo ad emissioni in specifiche zone del visibile se opportunamente eccitati:

ROSSO sali di Li ed Sr

ARANCIO sali di Ca

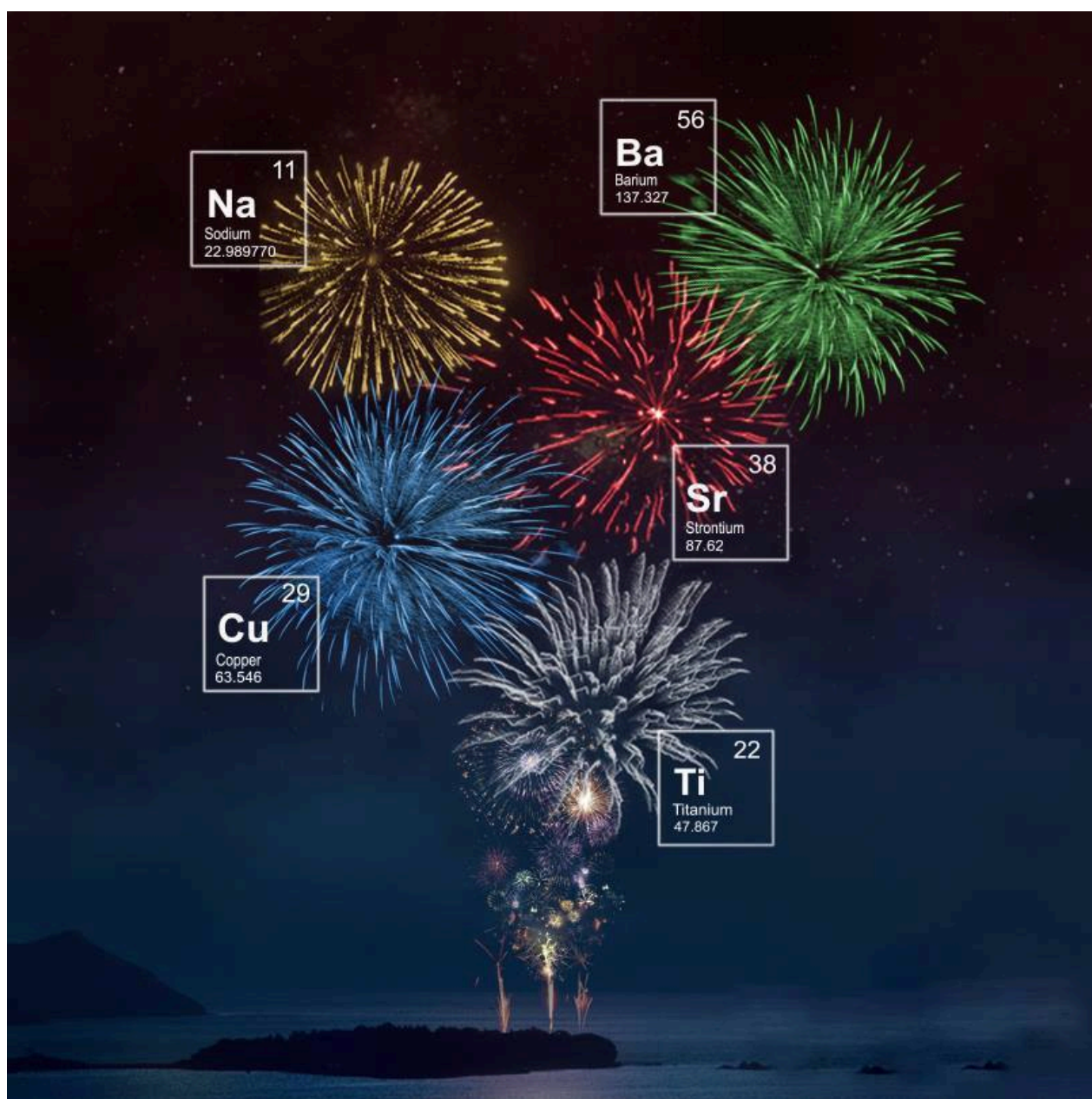
GIALLO sali di Na

VERDE sali di Ba

BLEU sali di Cu.

Al colore e soprattutto agli effetti sonori delle deflagrazioni contribuiscono alcuni acidi organici come l'acido gallico e l'acido pirico che hanno la caratteristica di emettere un forte suono mentre bruciano. L'aggiunta di metalli quali Mg, Al, Mn, Ti ecc., conferisce ai fuochi una particolare brillantezza grazie alla loro capacità di diventare incandescenti a caldo.

Nelle capocchie dei fiammiferi vengono utilizzate reazioni analoghe ovviamente con quantitativi molto ridotti. L'ossidante procacciatore di ossigeno prontamente utilizzabile è KNO₃ o KClO₃, il combustibile è spesso costituito da fosforo rosso.



Esercizi

Bilanciare le seguenti reazioni di ossido riduzione:

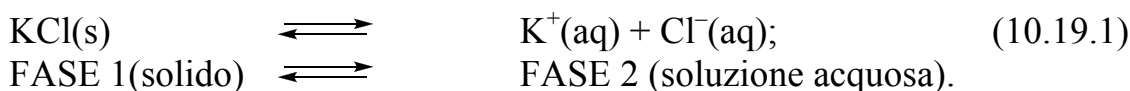
- 1) Permanganato di potassio e solfato ferroso in ambiente di acido solforico.
- 2) Permanganato di potassio e tiosolfato di potassio in ambiente di acido solforico.
- 3) Permanganato di potassio e ossalato di potassio in ambiente di acido solforico.
- 4) Bicromato di potassio e solfuro di potassio in ambiente di acido solforico.
- 5) Bicromato di potassio e acido cloridrico in eccesso.
- 6) Acido nitrico concentrato ed argento.
- 7) Acido nitrico diluito e solfuro di potassio.
- 8) Acido nitrico concentrato ed arsenico.
- 9) Permanganato di potassio e solfuro arsenioso in ambiente di idrossido di potassio
- 10) Permanganato di potassio e solfuro arsenioso in acido solforico concentrato
- 11) Ossidazione dello ioduro di potassio con perossido di idrogeno in idrossido di potassio.
- 12) Dismutazione del cloro in ambiente basico.
- 13) Dismutazione del clorato di potassio per riscaldamento.
- 14) Ossidazione di perossido di idrogeno con permanganato in ambiente acido.
- 15) Ossidazione dell'idrossido ferroso ad opera di O_2 e H_2O .
- 16) Ossidazione a caldo del rame con acido solforico concentrato.

Soluzioni

- 1) $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$;
- 2) $KMnO_4 + 5K_2S_2O_3 + 4H_2SO_4 \rightleftharpoons MnSO_4 + 2,5K_2S_4O_6 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$;
 $2KMnO_4 + 10K_2S_2O_3 + 8H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4 + 5K_2S_4O_6 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$;
- 3) $2KMnO_4 + 5K_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4 + 10CO_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$;
- 4) $K_2Cr_2O_7 + 3K_2S + 7H_2SO_4 \rightleftharpoons Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 3S + 7H_2O$;
- 5) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightleftharpoons 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O + 2KCl$;
- 6) $2HNO_3 + Ag \rightleftharpoons AgNO_3 + NO_2 + H_2O$;
- 7) $8HNO_3 + 3K_2S \rightleftharpoons 2NO + 3S + 4H_2O + 6KNO_3$;
- 8) $5HNO_3 + As \rightleftharpoons 5NO_2 + H_3AsO_4 + H_2O$
- 9) $28KMnO_4 + 3As_2S_3 + 8KOH \rightleftharpoons 28MnO_2 + 6K_3AsO_4 + 9K_2SO_4 + 4H_2O$;
- 10) $28KMnO_4 + 5As_2S_3 + 27H_2SO_4 \rightleftharpoons 28MnSO_4 + 10H_3AsO_4 + 14K_2SO_4 + 12H_2O$;
- 11) $2KI + H_2O_2 \rightleftharpoons I_2 + 2KOH$;
- 12) $Cl_2 + 2KOH \rightleftharpoons KCl + KClO + H_2O$;
- 13) $4KClO_3 \rightleftharpoons 3KClO_4 + KCl$;
- 14) $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$;
- 15) $4Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3$;
- 16) $Cu + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

10.19 SOLUBILITÀ E PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

Molti composti ionici sono solubili in H_2O (Cap 9). La loro solubilità, tuttavia, in genere, non è illimitata. Vi sarà quasi sempre una concentrazione che genera una soluzione **satura**. In queste condizioni il composto eccedente aggiunto alla soluzione si depositerà come **corpo di fondo** e darà luogo ad un equilibrio eterogeneo con gli altri ioni dell'elettrolita in soluzione (vedi §9.5, ed anche §10.21).



Quando velocità di dissociazione e di associazione degli ioni diventano uguali si raggiunge un equilibrio dinamico. Per **solubilità** di un sale (o di qualsiasi altro soluto) si intende **la concentrazione della soluzione satura**, cioè la concentrazione di soluzioni con presenza stabile del solido non solubilizzato (corpo di fondo). In generale l'acqua è un ottimo solvente per i composti ionici, ma è pur vero che alcuni di questi risultano poco solubili. La solubilità è fondamentalmente determinata dalla contrapposizione tra il ΔH_{IDR} (entalpia di idratazione) e ΔH_{RET} (entalpia reticolare), ma anche l'entropia del processo di solubilizzazione gioca un ruolo importante (vedi §7.3 e 9.5). Tipico esempio di sale poco solubile è il cloruro di argento, $AgCl$:



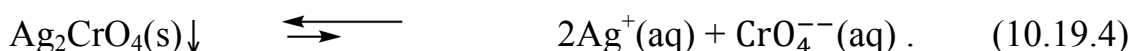
L'equilibrio eterogeneo, così come accade per tutti gli altri tipi di equilibrio, è regolato, a una certa temperatura, da una costante (K_{ps}) che dipende esclusivamente dalla concentrazione delle specie in soluzione, poiché quella dei componenti in fase solida (eterofase) permane costante e in quanto tale può essere inglobata nella costante di equilibrio (più che alle concentrazioni si dovrebbe fare riferimento alle attività, App 5). Le costanti di questi equilibri eterogenei sono denominate **prodotti di solubilità** (K_{ps}). Per l'equilibrio 10.19.2, quindi, avremo:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \quad (10.19.3)$$

il basso valore della K_{ps} indica inequivocabilmente una bassa solubilità del sale. L'esatto valore della solubilità s di questi sali (espressa in molarità) può agevolmente essere determinata mediante semplici calcoli:

$s = [Ag^+] = [Cl^-] =$ moli di $AgCl$ che si sciolgono in un litro di soluzione acquosa, pertanto se $K_{ps} = 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ moli/L o M .

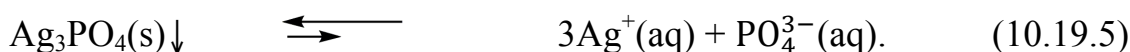
Un secondo esempio di sale poco solubile è quello del cromato di argento:



Se indichiamo ancora con s (solubilità) le moli di Ag_2CrO_4 che si sciolgono in un litro di soluzione acquosa satura, in accordo ai coefficienti stechiometrici, abbiamo: $[\text{Ag}^+] = 2s$ e $[\text{CrO}_4^{2-}] = s$; quindi $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3$. Noto il valore della costante $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-12}$ è possibile ricavare la solubilità s del sale:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Un terzo esempio è il fosfato di argento Ag_3PO_4 :



Con analoghe considerazioni la solubilità può essere correlata alla K_{ps} :

$$[\text{Ag}^+] = 3s \text{ e } [\text{PO}_4^{3-}] = s; K_{ps} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = (3s)^3(s) = 27s^4;$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}.$$

10.20 SOLUBILITÀ: EFFETTO DELLO IONE A COMUNE E DI ALTRE SPECIE

Abbiamo visto che la solubilità s di AgCl in H_2O è 10^{-5} mol/L. Ma la solubilità può anche essere modificata dall'aggiunta in acqua di sali con uno ione in comune con il sale poco solubile. La presenza di NaCl in concentrazione 1 M in acqua aumenta $[\text{Cl}^-]$ riducendo la solubilità del sale AgCl . In questo caso infatti $[\text{Cl}^-] = 1 + s$, dato che la quantità di ioni cloruro provenienti dalla dissoluzione di AgCl (intuitivamente molto pochi) è pari alla solubilità del sale. Essendo la solubilità molto inferiore ad 1:

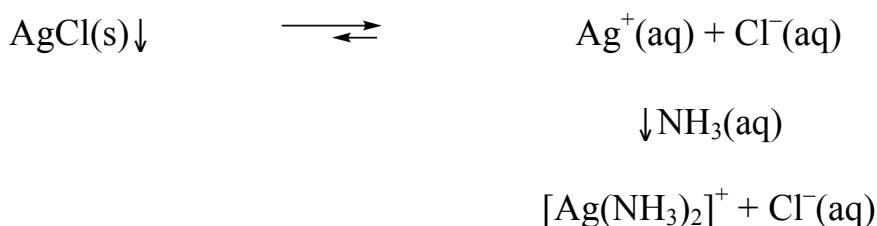
$$[\text{Cl}^-] \approx 1 \Rightarrow K_{ps} = 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \cdot 1 \Rightarrow s = K_{ps} = 10^{-10}$$

Il risultato dimostra che l'aggiunta di un sale con uno ione “a comune” abbassa la solubilità di AgCl . Il risultato è qualitativamente deducibile anche dal principio di Le Chatelier (§10.3). L'aggiunta di Cl^- provoca lo spostamento dell'equilibrio (10.19.2) verso sinistra. In questo modo l'equilibrio contrasta la perturbazione dovuta all'incremento di Cl^- . La solubilità può anche essere incrementata per aggiunta di particolari specie chimiche; in ottemperanza al principio di Le Chatelier il sequestro di uno ione del sale, aumenta la solubilità. Nel caso dell' AgCl vi sono numerosi

agenti “complessanti” dello ione Ag^+ (NH_3 , CN^- , ecc; App C) capaci di sottrarre lo ione metallico alla soluzione:

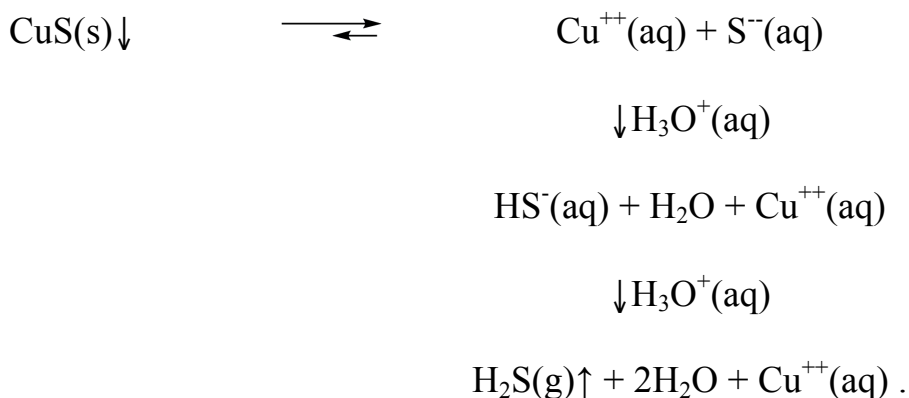


La formazione del complesso $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ causa la solubilizzazione dei sali di argento perché sottrae ioni $[\text{Ag}^+]$ all'equilibrio di solubilizzazione 10.19.2:



Solubilizzazione frazionata dei solfuri

I solfuri di molti metalli, sono composti poco solubili che tuttavia possono essere solubilizzati in ambiente acido poiché gli ioni S^{2-} e HS^- , fortemente basici, sono ‘sequestrati’ dai protoni:



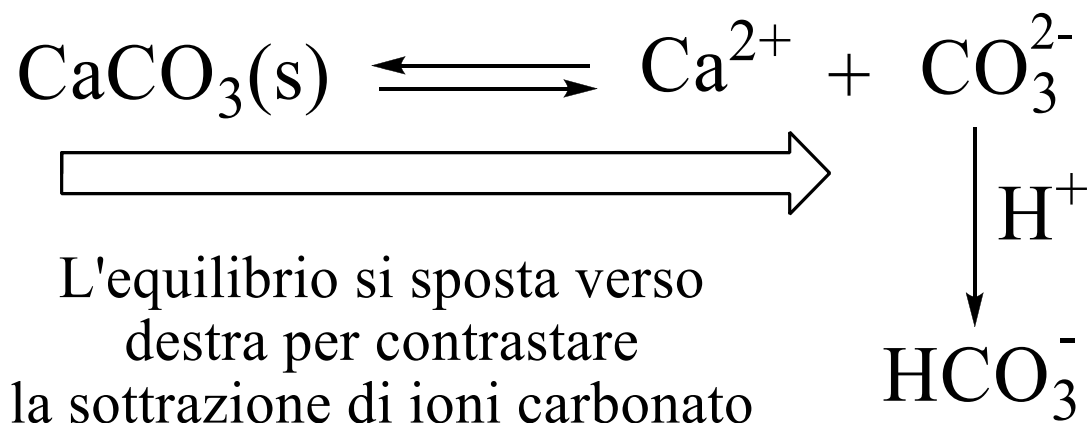
La bassa solubilità di H_2S (acido solfidrico saturo a 25 °C $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$) determina la liberazione del gas dalle soluzioni sature, favorendo la irreversibile solubilizzazione del sale. L'analisi qualitativa tradizionale, mediante opportune variazioni di pH, solubilizza, a pH acidi i solfuri più solubili, separandoli dai più insolubili che possono essere solubilizzati solo a pH molto acidi (vedi Esercizi 1 e 2).

Solubilizzazione del CaCO_3

Il CaCO_3 (carbonato di calcio) è il principale componente di minerali quali marmo, calcite e aragonite; lo stesso sale in forma amorfa forma il calcare (§11.3). A prescindere dalle differenti strutture dei cristalli cui dà origine, il CaCO_3 è poco solubile in acqua in accordo con una $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-8}$:



Anche in questo caso la combinazione di uno dei due ioni idrati con altre sostanze incrementa la solubilità. La sottrazione dello ione carbonato (CO_3^{2-}) può essere ad esempio ottenuta tramite l'aggiunta di un acido. Infatti CO_3^{2-} , base coniugata di un acido molto debole, presenta una alta affinità per il protone, la cui assunzione, sottrae lo ione all'equilibrio (10.20.2) e, in accordo al principio di Le Chatelier, permette la dissoluzione del calcare:



L'esperienza conferma che calcare e marmi sono più o meno facilmente solubilizzati da acque acide. In casa si ricorre spesso all'aceto per eliminare incrostazioni calcaree su ceramica o superfici metalliche; l'aceto è sufficientemente acido da sciogliere il calcare, ma non abbastanza da corrodere il metallo. Tutte le acque contengono quantità e qualità variabili di sali che le rendono differentemente idonee a vari tipi di utilizzo (domestico o industriale). Tra gli ioni più importanti disciolti nelle acque vi sono Ca^{2+} e Mg^{2+} (§11.3 ed App E). Quantità variabili di questi ioni sono presenti in ogni tipo di acqua e/o fluidi biologici; molti processi biochimici, infatti richiedono la partecipazione attiva di questi ioni (App D). Gli anioni che accompagnano Ca^{2+} ed Mg^{2+} controbilanciandone la carica possono essere Cl^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , HCO_3^- ; quest'ultimo è sempre presente, sia per la sua abbondanza nelle rocce a contatto con i corsi d'acqua, sia per la piccola parte di CO_2 atmosferica che si solubilizza nelle acque come acido carbonico (§11.3 e App E.3). Un parametro comunemente utilizzato per quantificare gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} è la **durezza delle acque**. Essa può essere espressa in mg di CaCO_3 per 100 mL di soluzione che potenzialmente si formerebbero se gli ioni Ca^{2+} ed Mg^{2+} fossero trasformati nella equivalente quantità di mg di CaCO_3 (mg equivalenti di CaCO_3 per 100 mL di soluzione); questa unità di misura è nota come **grado francese**. In modo analogo i **gradi tedeschi** fanno riferimento alla quantità di Ca^{2+} e Mg^{2+} espressa in termini di mg equivalenti di **CaO** sempre per 100 mL di soluzione. La durezza così calcolata viene definita **totale**; un'aliquota della **durezza totale** è rappresentata dalla **durezza temporanea**. Essa quantifica i mg equivalenti di Ca^{2+} e Mg^{2+} cui è associabile l'anione HCO_3^- . La

durezza dovuta al bicarbonato si definisce temporanea poiché può essere facilmente eliminata per ebollizione o riscaldamento:



Il carbonato di calcio (o di magnesio), insolubile, si deposita al fondo separandosi dalla soluzione. Tale deposito, il comune calcare, è presente al fondo di qualsiasi recipiente usato per bollire l'acqua. Un'acqua può dunque essere "addolcita" per semplice ebollizione, tuttavia questo procedimento elimina solo i bicarbonati (precipitati come carbonati), ma non gli altri tipi di sali. La quantità restante di ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} è associata ad altri anioni non eliminabili per riscaldamento e viene riferita come **durezza permanente**:

durezza totale = durezza temporanea + durezza permanente.

Per alcuni tipi di utilizzo l'acqua deve essere quanto più possibile priva di ioni. L'obiettivo può essere raggiunto, oltre che mediante distillazioni successive, anche grazie a speciali resine scambiatrici di ioni. Tali resine trattengono cationi ed anioni rilasciando al loro posto rispettivamente protoni (H^+) ed ioni idrossido (OH^-), che poi reagiranno per formare H_2O . Queste resine possono depurare in poco tempo grandi quantità di acqua e, una volta esaurite, possono essere rigenerate con acidi e basi per ulteriori utilizzi.

10. 21 FORMAZIONE DEI PRECIPITATI

Le concentrazioni di saturazione sono le massime raggiungibili in condizioni di equilibrio. Tuttavia tutte le soluzioni hanno la possibilità di raggiungere per un tempo più o meno lungo concentrazioni che possono essere sensibilmente più alte di quella satura. Queste soluzioni vengono dette **sovrasature** e si trovano in uno stato di non equilibrio o come si usa dire di equilibrio **metastabile**. Una perturbazione minima può improvvisamente turbare l'equilibrio metastabile e causare la precipitazione del soluto in eccesso rispetto alle condizioni di saturazione. La precipitazione di un soluto in realtà avviene sempre da soluzioni sovrasature: il processo comincia con la formazione di piccoli cristalli detti 'germi cristallini' sospesi in soluzione, attorno a questi si depositano altri ioni o molecole di soluto che ingrandiscono il microcristallo sino a farlo precipitare. Nel processo di solidificazione si distinguono due fasi: il primo, detto di **nucleazione**, corrisponde alla formazione di nuclei di cristallizzazione, il secondo di **accrescimento** corrisponde alla crescita dei nuclei che si trasformano in cristalli. La tipologia del precipitato dipende molto dalle velocità relative dei due processi. Una rapida nucleazione non consente un adeguato accrescimento del cristallo. Il precipitato sarà formato da minutissimi nanocristalli che renderanno il solido praticamente amorfo. Se poi la velocità di nucleazione è estremamente alta molecole di solvente vengono inglobate nel precipitato dando luogo al fenomeno della coagulazione o flocculazione: il prodotto fioccoso e caseoso

in tal caso non conserva alcuna traccia della natura cristallina del solido. Una nucleazione lenta al contrario consente ai nuclei di cristallizzazione di accrescersi dando luogo a cristalli sempre più grandi sino al limite ad ottenere un unico grosso cristallo. I cristalli piccoli infatti, avendo una superficie più estesa, sono più solubili quindi la formazione di grossi cristalli o al limite di un unico grosso cristallo è termodinamicamente favorita. Un ruolo determinante sulla natura del precipitato lo svolge la concentrazione della soluzione sovrasatura. La velocità di nucleazione infatti risulta proporzionale alla differenza di concentrazione tra soluzione sovrasatura e satura. La velocità infatti può approssimativamente essere espressa da un'equazione empirica del tipo: $v = k (c - s) / s$; con c = concentrazione della soluzione sovrasatura; s = concentrazione di saturazione (solubilità). Per rallentare il processo di nucleazione ed ottenere cristalli è necessario che c sia appena maggiore di s . Condizioni che determinano forte sovrasaturazione o comunque rapida precipitazione del solido producono precipitati amorfi o flocculosi. Sfruttando la maggiore solubilità presentata a caldo da molti solidi, si può ottenere la cristallizzazione abbassando la temperatura di soluzioni concentrate sino a renderle leggermente sovrasature. Dalle soluzioni leggermente sovrasature in equilibrio metastabile la precipitazione può essere innescata introducendo un germe cristallino attorno al quale si accrescerà il cristallo.

Esercizi

1) Il K_{ps} del solfuro di cobalto (CoS) è 10^{-26} , ma l'idrolisi del solfuro e del bisolfuro (HS^-) può notevolmente incrementare la solubilità. Le costanti di dissociazione di H_2S sono infatti:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-8}; K_{li} = \frac{K_w}{K_1} = 10^{-6};$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{-15}; K_{2i} = \frac{K_w}{K_2} = 10^{-7}.$$

Calcolare la solubilità di CoS a pH = 0.

Soluzione:

la solubilità del CoS in assenza di idrolisi è:

$$s = [Co^{2+}] = [S^{2-}]; K_{ps} = [S^{2-}][Co^{2+}] \Rightarrow s^2 = K_{ps};$$

$$s = \sqrt{K_{ps}} = 10^{-13} M;$$

a pH = 0, l'idrolisi del solfuro modifica la $[S^{2-}]$:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-23};$$

in soluzione satura $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$, quindi a $\text{pH} = 0$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$
 $[\text{S}^{2-}] = 10^{-23} \cdot 0,1 = 10^{-24} \text{ M}$;

$$s = [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{S}^{2-}]} = 10^{-2} \text{ M} ;$$

È ancora bassa ma ha subito un incremento di 10^{11} volte. Con lo stesso procedimento si dimostra che a $\text{pH} = 0$ i solfuri MnS e FeS ($K_{ps} 10^{-15}$ e 10^{-19}) sono molto solubili:
 $[\text{Mn}^{2+}] = 10^9 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 10^4 \text{ M}$.

2) Gli idrossidi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hanno K_{ps} di $1,2 \cdot 10^{-11}$ e $1,6 \cdot 10^{-14}$. Calcolare la solubilità dei due idrossidi a $\text{pH} 7$ e 14 .

Soluzione:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{pH} = 7, [\text{OH}^-] = 10^{-7}; s = [\text{Mg}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-11} / 10^{-14} = 1,2 \cdot 10^3 ;$$

$$\text{pH} = 14, [\text{OH}^-] = 1 ; s = [\text{Mg}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-11} / 1 = 1,2 \cdot 10^{-11};$$

allo stesso modo si calcoli la solubilità dell'idrossido di ferro (II) a vari pH (6; 8; 10; ecc.).

3) Calcolare a quale pH precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ da una soluzione di MgCl_2 $0,1 \text{ M}$.

Soluzione:

La precipitazione dell'idrossido inizia quando il prodotto di $[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$ supera il valore del K_{ps} .

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}; [\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ M}, [\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11} / 0,1 = 1,2 \cdot 10^{-10} ;$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-10}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 4,96, \text{pH} = 9,04 ;$$

la precipitazione inizia quando il pH supera $9,04$.

Gli ossidi ed idrossidi di molti metalli sono insolubili in acqua, ma possono facilmente essere disciolti acidificando le soluzioni.

CAPITOLO 11

CHIMICA INORGANICA

11.1 INTRODUZIONE

Nei capitoli precedenti abbiamo affrontato lo studio dei concetti fondamentali della Chimica quali la teoria atomica, la struttura elettronica, il legame chimico, le reazioni chimiche ecc. Tutte queste basi teoriche sono state sviluppate per comprendere e razionalizzare il comportamento chimico e le proprietà di un gran numero di sostanze e di composti. Cercare di ricordare l'evoluzione di ogni singola trasformazione chimica è praticamente impossibile per la mente umana; molto più semplice è catalogare le esperienze ed interpretarle sulla base dei principi la cui validità rimane generale. Esiste comunque una strettissima relazione tra principi fondamentali e proprietà della materia. I principi desunti dalla 'somma' di tutte le osservazioni sperimentali, possono (e debbono) essere utilizzati per catalogare, razionalizzare e prevedere l'andamento di ogni singola trasformazione. Nell'affrontare lo studio della **Chimica Inorganica**, lo studente deve sempre tenere presente che gran parte della cosiddetta **Chimica Generale** è stata costruita sulla base di osservazioni e fenomeni studiati e descritti dalla Chimica Inorganica e dalla Chimica Organica.

11.2 GRUPPO 1 (IA) - METALLI ALCALINI

TAVOLA PROPRIETÀ

Elemento	Conf. El.	PI_I (kJ/mol)	PI_{II} (kJ/mol)	Raggio Atomico (pm)	Raggio Ionico (pm)	Elettronegatività	Punti di fusione (°C)
Li	$1s^2 2s^1$	526	7305	122	60	1,0	179
Na	$[\text{Ne}]3s^1$	502	4569	157	95	0,9	98
K	$[\text{Ar}]4s^1$	425	3058	202	133	0,8	64
Rb	$[\text{Kr}]5s^1$	409	2638	216	148	0,8	39
Cs	$[\text{Xe}]6s^1$	382	2430	235	169	0,7	28

Proprietà dell'idrogeno

L'idrogeno, pur presentando caratteristiche notevolmente differenti, manifesta anche inaspettate somiglianze coi metalli alcalini, soprattutto quando si trova in fase condensata a bassa temperatura ed elevate pressioni. L'idrogeno è l'elemento di gran lunga più abbondante e stabile dell'universo (il suo tempo di dimezzamento di circa 10^{33} anni appare del tutto spropositato per un universo come il nostro destinato estinguersi molto prima). La presenza di idrogeno sulla terra è limitata dal fatto che essendo molto leggero tende a sfuggire negli spazi siderali; la gran parte dell'idrogeno terrestre si trova pertanto come componente dell'acqua di cui

costituisce circa l'11%. La molecola H_2 ha una reattività notevolmente ridotta dalla alta energia di attivazione richiesta dalla preliminare rottura del forte legame H-H ($436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'adsorbimento su particolari superfici metalliche indebolisce il legame H-H e ne abbassa conseguentemente l'energia di attivazione (App B.3). Alcuni metalli risultano pertanto ottimi catalizzatori delle reazioni che coinvolgono H_2 . Esempi di rilievo sono la sintesi, su scala industriale, dell'ammoniaca secondo il processo Haber-Bosh e tutte le reazioni di idrogenazione di doppi legami per le quali è determinante l'utilizzo di specifici catalizzatori metallici.

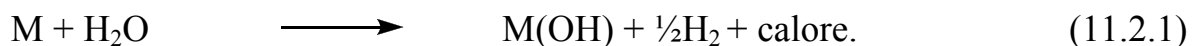
L'utilizzo tecnologico più interessante dell' H_2 , sostanza con la più alta entalpia specifica (circa 150 kJ/g), è quello di combustibile. Il ΔG della reazione può essere trasformato direttamente in energia elettrica in apposite celle dette a combustibile con rendimenti notevolmente superiori ai processi tradizionali. Le auto elettriche di ultima generazione hanno sostituito le batterie ricaricabili con celle a combustibile capaci di produrre '*in loco*' l'energia elettrica necessaria per alimentare il motore, realizzando trasformazioni di energia chimica in elettrica con rendimenti molto elevati mediante una tecnologia assolutamente 'pulita' (§ 12.5).

Un'interessante proprietà nucleare dell'atomo di H è quella di possedere un momento magnetico quantizzato. I nuclei di H si comportano come piccoli magneti obbligati ad orientarsi lungo le linee di forza di un campo. La risonanza magnetica nucleare (NMR) sfrutta questa proprietà per il riconoscimento e la caratterizzazione delle sostanze in soluzione. Più di recente un'applicazione delle proprietà magnetiche degli atomi d'idrogeno ha prodotto la MRI (risonanza magnetica per immagini) una tecnica rivoluzionaria mediante la quale possiamo 'vedere' gli organi interni del corpo umano, o anche l'interno di un oggetto che possieda un'adeguata quantità di acqua, in modo assolutamente non invasivo. La MRI ha avuto e continua ad avere un enorme sviluppo che apporta continue e sostanziali miglioramenti sulla qualità e quantità dei risultati; oggi oltre ad essere un'analisi complementare ai raggi X perché capace di produrre immagini dettagliate di tessuti molli (scarsamente rivelabili con i raggi X), permette anche una diretta verifica dei distretti cerebrali specificamente coinvolti in particolari esperienze logiche o emozionali.

Il momento magnetico nucleare determina l'esistenza di due differenti tipi di molecole di H_2 , *para* con spin nucleari antiparalleli $\downarrow\uparrow$, e *orto* con spin paralleli $\uparrow\uparrow$. Esiste tra le due forme un equilibrio dipendente dalla temperatura. A 0 K il 100% di H_2 è *para*, la forma più stabile, a 298 K il 75% è nella forma *orto*. L'esistenza delle due forme crea qualche problema nella produzione industriale di H_2 liquido. La liquefazione porta il rapporto *para/orto* al 90%, la successiva lenta trasformazione di *para* in *orto* libera calore che fa evaporare il liquido. Si può ovviare all'inconveniente aggiungendo un catalizzatore a base di ossido di Fe, che ripristina alla fonte il rapporto di equilibrio.

Metalli Alcalini

Gli elementi di questo Gruppo vengono definiti ‘**metalli alcalini**’. Nonostante la posizione occupata nella Tavola Periodica viene escluso dal Gruppo dei metalli alcalini l'idrogeno perché, in condizioni normali, possiede proprietà notevolmente differenti dagli altri metalli (a basse temperature ed alte pressioni l'idrogeno solido riacquista le proprietà metalliche del Gruppo). Il Fr, a causa della sua notevole radioattività, è stato poco studiato, anch'esso viene pertanto spesso escluso dalle tavole che riportano le proprietà degli elementi di questo Gruppo. I metalli alcalini sono tutti di colore argento con l'eccezione del Cs che è giallino. A causa della grande affinità per l'ossigeno, si ricoprono immediatamente all'aria di una patina biancastra, dovuta all'ossido, mista a del giallo attribuibile al superossido che si formano spontaneamente per reazione con O₂. La patina consente alle parti interne del materiale di preservarsi, in assenza di umidità, dalla completa ossidazione. Il legame metallico che lega gli atomi è dovuto essenzialmente ad un solo elettrone; esso pertanto risulta relativamente debole, come dimostrano le temperature di fusione relativamente basse e la ‘tenerezza’ meccanica (i metalli alcalini possono essere facilmente tagliati con un coltello). Da notare l'enorme differenza tra i potenziali di I e II ionizzazione, dovuta alla grande stabilità della configurazione a ‘ottetto’ raggiunta dopo la perdita del primo e⁻. I potenziali di riduzione a 25 °C dei metalli alcalini sono tutti fortemente negativi (compresi tra -2,71 V di Na⁺ a -3,05 di Li⁺, i potenziali più negativi della scala redox). Questo determina una fortissima tendenza del metallo verso la ossidazione; tutti i metalli alcalini danno luogo ad una violenta reazione esotermica con acqua che libera H₂:



La reazione di riduzione dell'acqua può aver luogo con metalli con potenziali redox negativi, ed è particolarmente favorita da potenziali molto negativi (viceversa potenziali positivi caratterizzano la scarsa tendenza all'ossidazione dei cosiddetti ‘metalli nobili’ vedi Cap 10). La reazione (11.2.1) diventa esplosiva per Na, K, Rb, Cs, Fr perché il calore porta l'acqua alla temperatura di ebollizione, ed a questa temperatura i metalli fondono consentendo una superficie di contatto con l'acqua molto ampia e quindi una reazione molto più rapida. La stabilità degli ioni dei metalli alcalini in soluzione è elevatissima al punto da poter affermare che la chimica dei metalli alcalini è quella dei rispettivi ioni. Il calore d'idratazione è massimo per il Li⁺ e decresce rapidamente nel gruppo; come conseguenza tutti i sali di Li⁺ sono idratati ed igroscopici mentre quelli di Rb e Cs non sono idratati. La riduzione dei metalli alcalini non può avvenire per via chimica, in quanto non esistono sostanze con potenziali redox più negativi. Può essere realizzata per via elettrochimica imponendo un potenziale di riduzione molto elevato. Questo esclude la possibilità di utilizzare come solvente H₂O perché la riduzione avrebbe preferenzialmente luogo a carico dell'acqua con liberazione di H₂ anziché del metallo (§12.3). Può avvenire invece nei sali fusi di metalli alcalini nei quali lo ione metallico ha sufficiente

mobilità da assicurare la conducibilità alla soluzione e non ha ‘concorrenti’ per la reazione di riduzione catodica. Per abbassare il punto di fusione del sale si usa un bagno elettrolitico di Na_3AlCl_6 ed NaCl fusi.

La facile ossidabilità non consente a nessuno di questi elementi di essere presente come metallo allo stato naturale. Na^+ e K^+ sono, sotto forma di sali e di silicati, importanti componenti della crosta terrestre (6° e 7° elemento in ordine di abbondanza). Na^+ e K^+ , probabilmente a causa della loro grande diffusione e disponibilità sono largamente presenti in tutte le strutture biologiche; lo ione sodio costituisce il più abbondante catione dei fluidi extracellulari e lo ione potassio dei fluidi intracellulari. Una importante proprietà delle membrane cellulari è quella di bloccare o attivare ‘a comando’ il passaggio di questi cationi. Questa proprietà, grazie alla carica positiva trasportata da questi ioni, presiede alla attivazione dei potenziali elettrici di membrana che scatenano gli impulsi nervosi all’interno dei neuroni.

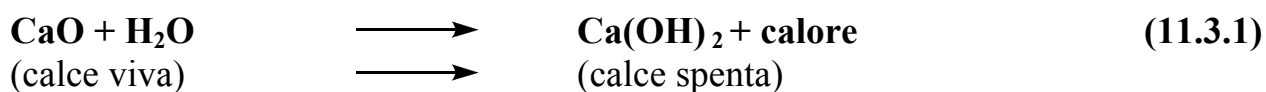
Il Li si trova in abbondanza in giacimenti localizzati in Cile e Bolivia sotto forma di carbonati che cristallizzano da acque sature di Li_2CO_3 . Un’importante, relativamente recente, applicazione tecnologica del Li concerne il suo utilizzo in pile ad elevato rendimento. L’avvento delle auto ibride potrebbe fare del Li, in un futuro relativamente non molto lontano, un materiale strategico, anche più del petrolio.

11.3. GRUPPO 2 (IIA) - METALLI ALCALINO-TERROSI

TAVOLA PROPRIETÀ

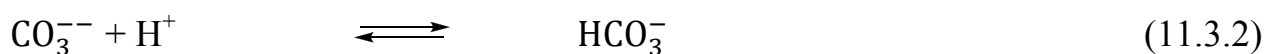
Elemento	Conf. El.	$PI_I(\text{kJ/mol})$	$PI_{II}(\text{kJ/mol})$	$PI_{III}(\text{kJ/mol})$	Raggio Atomico (pm)	Raggio Ionico (pm)	Punti di fusione (°C)
Be	$1s^2 2s^2$	906	1763	14860	89	31	1278
Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$	744	1457	7739	136	65	651
Ca	$[\text{Ar}] 4s^2$	596	1152	4918	174	99	839
Sr	$[\text{Kr}] 5s^2$	556	1071	4210	191	113	769
Ba	$[\text{Xe}] 6s^2$	509	972	3430	198	135	725

Tutti gli elementi di questo Gruppo reagiscono facilmente con ossigeno per formare composti ionici di formula MO (M = metallo alcalino). Il metallo all’aria si ricopre di uno strato di ossido biancastro che, in assenza di umidità, preserva gli atomi interni dalla ulteriore ossidazione. In acqua questi ossidi danno luogo a immediata reazione esotermica che trasforma l’ossido in idrossido:



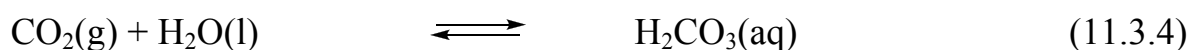
Questa reazione, comunemente nota come ‘**spengimento della calce**’, è molto comune tra gli operai edili e presiede al successivo processo di calcificazione. Per via

della loro alta tendenza ad essere ossidati i metalli del II Gruppo si trovano in natura esclusivamente in forma ionica, M^{2+} . Il calcio (Ca) ed il magnesio (Mg) sono i principali costituenti delle rocce calcaree che, in base alla loro conformazione, possono assumere proprietà notevolmente differenti. Una di queste è il minerale noto come marmo, un carbonato di calcio dotato di particolari qualità estetiche e meccaniche che lo fanno estremamente adatto al rivestimento di superfici ed alla realizzazione di particolari strutture. Il CaCO_3 (carbonato di calcio) è insolubile in acqua, ma si scioglie in ambiente acido per via della elevata basicità dell'anione CO_3^{2-} e dello ione HCO_3^- (vedi §10.17):



L'allontanamento della CO_2 come gas contribuisce a spostare gli equilibri verso la solubilizzazione del carbonato di calcio (Le Chatelier §10.2).

Lo stesso CaCO_3 forma la calcite, roccia sedimentaria protagonista del fenomeno del '**carsismo**'. Esso si manifesta in seguito allo scioglimento del carbonato susseguente alla sua trasformazione in bicarbonato ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) per effetto delle acque meteoriche. La normale acqua piovana, infatti, è sempre un po' acida, indipendentemente dagli agenti inquinanti che potrebbero ulteriormente aumentarne l'acidità. Questo è dovuto alla solubilizzazione una piccola quantità di CO_2 sempre presente negli strati bassi dell'atmosfera (0,03%), secondo l'equilibrio:



(si confronti tutto questo paragrafo col precedente §10.17).

La soluzione di acido carbonico lentamente attacca le rocce carsiche (CaCO_3) trasformandole in bicarbonato di calcio con reazione analoga alla (11.3.2):



La reazione può essere vista come il trasferimento di un protone da H_2CO_3 allo ione carbonato CO_3^{2-} per dar luogo a due ioni bicarbonato. La maggiore solubilità del bicarbonato rispetto al carbonato di calcio, porta alla lenta solubilizzazione della roccia calcarea, con conseguente formazione di enormi cavità sotterranee. All'interno di queste cavità la formazione di colonne di stalattiti e stalagmiti attesta la possibilità che l'equilibrio (11.3.5) possa essere spostato in senso inverso (come indicato nel §10.17) dalla evaporazione di H_2O e CO_2 da gocce d'acqua sature di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ pendenti dalla volta della caverna (Fig 11.3.1).



Fig 11.3.1 *Grotte di Castellana (BS), esempio spettacolare del carsismo.*

Gli ioni Ca^{++} e Mg^{++} sono molto diffusi nei sistemi biologici, insieme a Na^+ e K^+ costituiscono il 99% degli ioni metallici presenti nel corpo umano (App D). Essendosi le prime cellule sviluppate nell'acqua del mare, per svolgere le funzioni vitali sono stati selezionati dai meccanismi evolutivi gli ioni in essa più abbondanti e facilmente reperibili, in particolare K^+ e Mg^{++} come cationi 'intracellulari' ed Na^+ e Ca^{++} come cationi 'extracellulari'. Ca^{++} e Mg^{++} ricoprono inoltre un ruolo fondamentale nella realizzazione di strutture di sostegno leggere e molto resistenti quali l'apparato osseo o il guscio di conchiglie. Le nostre ossa sono essenzialmente costituite da idrossiapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ che può essere considerata un sale basico dell' *orto*-fostato di calcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Un secondo fondamentale ruolo biochimico di Ca^{++} e Mg^{++} è quello di innescare particolari conformazioni di proteine ed enzimi che poi risultano responsabili dell'azione biologica di competenza (App D e §10.17).

Tutte le acque contengono quantità più o meno grandi di ioni Ca^{++} e Mg^{++} , l'eccesso di questi ioni può rendere l'acqua non potabile né utilizzabile con grosse limitazioni per l'utilizzo domestico ed industriale; pertanto risulta importante quantificare questi ioni in acqua con un parametro che prende il nome di **durezza** (vedi §10.17 e App E).

11.4. GRUPPO 13 (o III A)

TAVOLA PROPRIETÀ

Elemento	Conf. El.	PI_I (kJ/mol)	PI_{II} (kJ/mol)	PI_{III} (kJ/mol)	Raggio Atomico (pm)	Raggio Ionico (pm)	Punti di fusione (°C)
B	$1s^2 2s^2 p^1$	807	2433	3666	80	-	2300
Al	$[\text{Ne}]3s^2 p^1$	584	1823	2751	125	50	660
Ga	$[\text{Ar}]4s^2 p^1$	585	1985	2969	124	62	30
In	$[\text{Kr}]5s^2 p^1$	565	1827	2711	142	81	157
Tl	$[\text{Xe}]6s^2 p^1$	596	1977	2984	144	95	304

Le proprietà di questi elementi cambiano notevolmente all'aumentare del peso atomico. Il B è un metalloide con tendenza a formare legami covalenti e quindi fortemente direzionali, lo ione B^{3+} praticamente non esiste. L'Al ha carattere anfotero. Ga, In e Tl sono invece metalli a tutti gli effetti. I punti di fusione degli elementi mostrano interessanti proprietà. Una forma allotropica del B è un solido polimero covalente molto duro (9 scala Mohs) con temperatura di fusione molto elevata. Al contrario il Ga è un metallo con temperatura di fusione molto bassa, al punto che fonde nel cavo della mano assumendo un aspetto abbastanza simile al mercurio. Il B ha caratteristiche chimiche che si differenziano nettamente da quelle degli altri elementi, accostandosi piuttosto a quelle del Si. Gli alogenuri di Al e B sono ottimi acidi di Lewis per via della carica positiva conseguente la polarizzazione dei legami con l'alogeno (specie se F o Cl), e la 'lacuna nell'ottetto' dell'elemento trivalente (§10.6). Il ruolo di acido di Lewis di questi alogenuri trova importanti applicazioni in numerose sintesi organiche catalizzate da questo tipo di sostanze (App B.4).

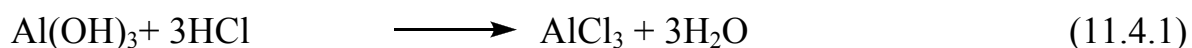
L'Al ricopre una particolare importanza industriale e commerciale. Esso, infatti, dà luogo a leghe estremamente leggere, ma anche molto resistenti ed inerti. Questo a dispetto del fatto che il potenziale redox di Al (-1,66V) suggerisca una grande tendenza all'ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico. In realtà l'ossidazione del metallo porta alla formazione di una sottile patina di ossido (Al_2O_3), che protegge, grazie alla sua grande inerzia chimica, il metallo sottostante da ulteriore ossidazione. Il fenomeno noto come 'passivazione' consente la realizzazione di strutture metalliche resistenti e leggere in luoghi fortemente esposti alla azione corrosiva dell'area salmastra. L'alluminio e le sue leghe, inoltre, trovano larga applicazione in aeronautica, nella nautica, ed in tutti quei prodotti nei quali è utile abbinare resistenza meccanica ed inerzia chimica, ad un basso peso specifico del materiale. Al e B sono anche utilizzati dall'industria elettronica per la realizzazione di particolari tipi di semiconduttori (drogati p, vedi legame metallico), che acquistano conducibilità anisotropa per effetto della introduzione nel reticolo cristallino di 'buche elettroniche' mediante sostituzione del silicio con un ristretto numero di atomi di metalli del

Gruppo 13 (IIIA) (il fenomeno per il quale all'interno di un cristallo alcuni atomi o ioni possono essere sostituiti da altri che presentano dimensioni analoghe si definisce **vicarianza**. La sostituzione, per via della stretta somiglianza di dimensioni dello ione (o atomo) 'vicariante' subentrante, non introduce significative perturbazioni nella impalcatura del cristallo che conserva le caratteristiche strutturali di base.

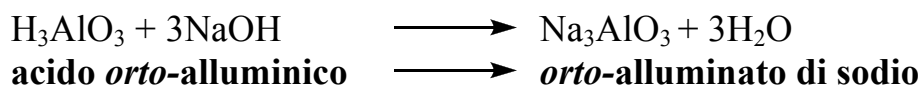
L'Al è un fondamentale costituente delle rocce granitiche (SiO_2 72,04%, Al_2O_3 14,42%, K_2O 4,12%) e dei feldspati (alluminosilicati, KAlSi_3O_8); in questi ultimi la sostituzione di atomi di Si con atomi di Al all'interno del reticolo cristallino introduce una carica positiva neutralizzata da K^+ (vedi §11.5). Alcuni ossidi di Al hanno un enorme valore commerciale perché danno luogo a pietre preziose di alto pregio. Il rubino ad esempio è un ossido di Al^{3+} con tracce di Cr^{3+} che, avendo un raggio ionico molto simile ad Al^{3+} , va a sostituirlo nel reticolo. Lo stesso ossido dà luogo allo zaffiro se contiene come impurità Fe^{2+} e Ti^{4+} . Le intense colorazioni di questi minerali sono determinate dagli ioni dei metalli di transizioni che assumono nel reticolo ionico configurazione ottaedrica (donatori gli atomi di O degli ioni ossido).

Gli elettroni *d* di questi metalli danno luogo a transizioni $t_{2g} \rightarrow e_g$ che cadono nel visibile. L'entità della separazione tra gli orbitali *d* (e quindi la colorazione che il metallo impartisce all'ossido) dipende dalla forza del campo. Questo significa che lo stesso metallo può causare colorazioni differenti a seconda dell'intensità del campo cui, all'interno del reticolo, è soggetto (App C.3).

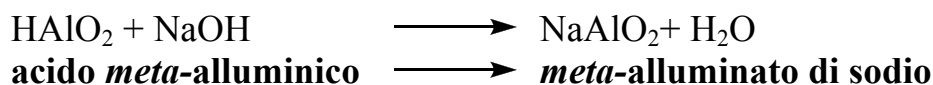
Gli ossidi di B e Al sono anfoteri, possono cioè comportarsi da acidi o basi a seconda del mezzo di reazione. In ambiente acido, o mediamente alcalino, $\text{Al}(\text{OH})_3$ si comporta da base, ovvero accetta protoni da HCl per formare AlCl_3 ed H_2O (oppure cede ioni idrossido OH^- all'acido):



In ambiente alcalino gli ioni idrossido determinano invece rottura ionica (eterolitica) del legame O-H di $\text{Al}(\text{OH})_3$ che, cedendo un protone, si comporta da acido. In tal caso è doveroso denominare le specie deprotonate *orto*-alluminati derivanti da un acido triprotico *orto*-alluminico:



Gli alluminati si presentano più spesso nella loro forma disidratata *meta*:



Questi composti trovano applicazioni tecnologiche come acceleranti del processo di solidificazione dei cementi.

11.5. GRUPPO 14 (o IVA)

TAVOLA PROPRIETÀ

Elemento	Conf. El.	Stati di ossidazione più comuni	Raggio Atomico (pm)	Raggio Ionico Me^{2+} (pm)	Punti di fusione (°C)
C	$1s^2 2s^2 p^2$	Tutti da +4 a -4	77	-	3550
Si	$[Ne] 3s^2 p^2$	+4, +2	117	-	1410
Ge	$[Ar] 4s^2 p^2$	+4, +2	122	-	937
Sn	$[Kr] 5s^2 p^2$	+2, +4	141	122	232
Pb	$[Xe] 6s^2 p^2$	+2, +4	146	131	327

All'interno di questo Gruppo si riscontra una enorme variabilità di proprietà chimiche e fisiche. Il C è un non metallo, Si e Ge sono metalloidi, Sn e Pb sono metalli. Appartengono a questo Gruppo i due elementi che presentano le proprietà chimiche e fisiche più interessanti ed intriganti dell'intera Tavola: **carbonio e silicio**.

CARBONIO

La proprietà che rende così peculiare e ricca di potenzialità la chimica del C è che gli atomi possono formare fino a 4 forti legami con altri atomi di C. Questo consente potenzialmente la costituzione di un enorme varietà di strutture molecolari di base sulle quali poi è possibile innestare altri atomi o gruppi atomici in un gioco di 'mattoncini lego' praticamente senza fine. Questa potenzialità dell'atomo di carbonio è alla base della chimica organica, ma anche della biologia. In accordo con questa peculiare caratteristica l'elemento C tende a formare solidi coesi da forti legami covalenti. A seconda della geometria di legame degli atomi, l'elemento dà luogo a differenti stati **allotropici**. I più noti sono il diamante e la grafite. Il **diamante** è un solido covalente (§7.1) nel quale ogni atomo di C (C ibridi sp^3) lega con geometria tetraedrica altri 4 atomi di C in un reticolo non finito estremamente compatto.

La **grafite** (stato standard del carbonio) è anch'essa un solido covalente a reticolo infinito all'interno del quale la geometria triangolare dell'atomo di C dà luogo a una struttura planare di esagoni (C ibridi sp^2) con un quarto orbitale, perpendicolare al piano, impegnato a formare legami π indefinitamente estesi sopra e sotto il piano degli esagoni (Fig 11.5.1).

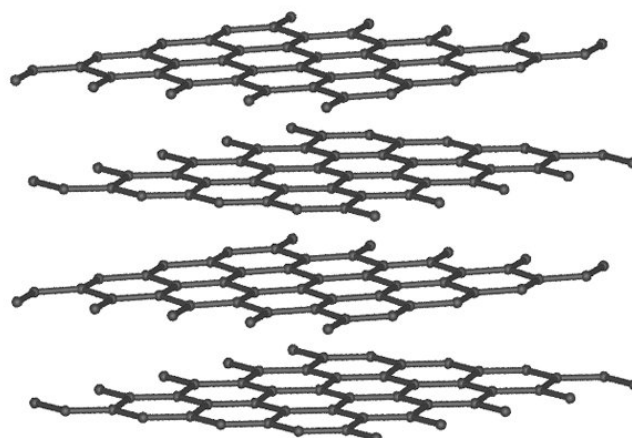
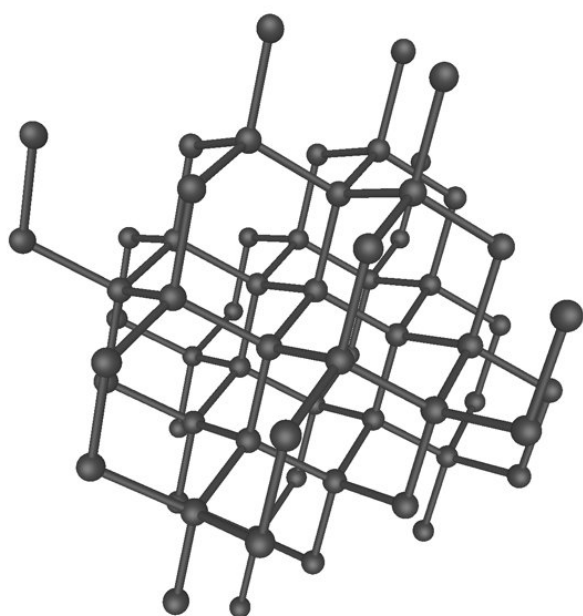
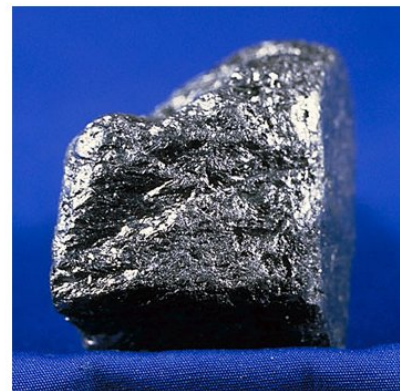


Fig 11.5. Immagini e strutture molecolari del carbonio negli stati allotropici di diamante e grafite.

Di recente agli stati allotropici ‘classici’ del carbonio si sono aggiunti i **fullereni** materiali osservati prima come costituenti delle polveri interstellari e quindi ottenuti in laboratorio per sintesi. Sotto la denominazione di fullereni sono catalogate diverse differenti ‘molecole’ di atomi di C legati in modo da costituire una superficie sferica chiusa con una cavità centrale. I fullereni sono, infatti, l’unica forma allotropica finita del carbonio. Il fullerene più famoso è il C_{60} (noto come **Buckminster-Fuller-ene** dal nome dell’ideatore delle concavità geodetiche) la cui molecola ha una struttura analoga a quella di un pallone di calcio, sulla cui superficie si alternano esagoni e pentagoni (20 esagoni e 12 pentagoni Fig 11.5.2).

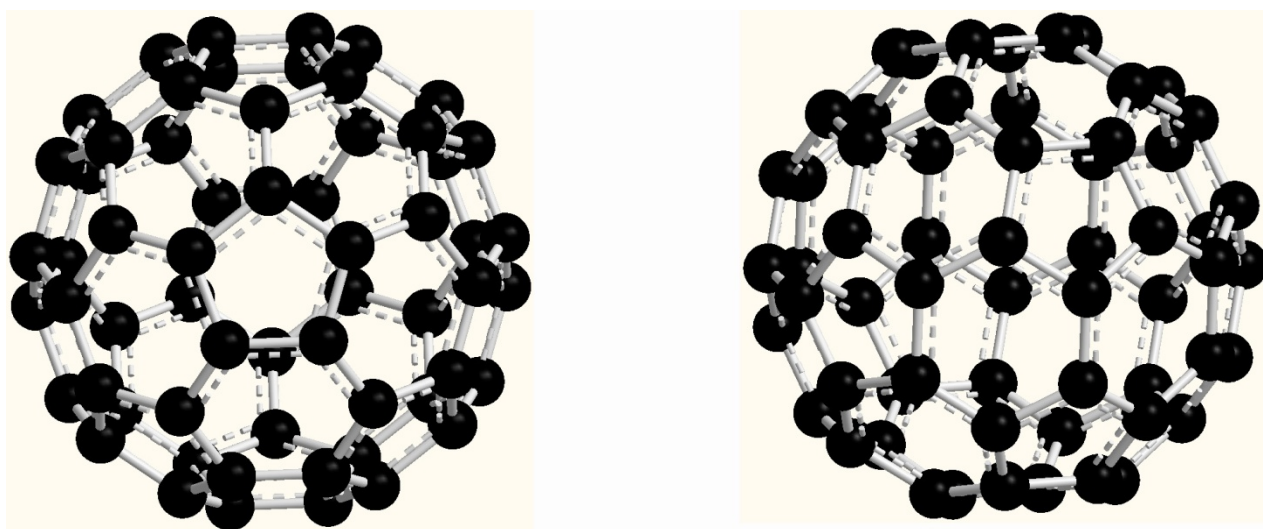


Fig 11.5.2 Due proiezioni rappresentative del Buckminsterfullerene C_{60} .

Sono state sintetizzate molte altre diverse molecole di fullereni quali C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{58} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{240} , C_{540} , C_{960} e molte altre, ma le più comuni e stabili restano la C_{60} e la C_{70} perché non presentano pentagoni adiacenti. Come nella grafite gli atomi di C ai vertici dei poligoni assumono una geometria planare (C ibrido sp^2), anche se nei fullereni una leggera concavità è necessaria per conseguire la forma chiusa. La molecola di fullerene C_{60} è stata sintetizzata in laboratorio nel 1985 da Kroto, Curl, e Smalley che, per questa scoperta, sono stati insigniti del premio Nobel per la Chimica nel 1996. Queste molecole aprono nuove interessanti prospettive, ancora solo parzialmente esplorate, perché a causa della loro grande elettronegatività sono capaci di interagire fortemente con donatori di e^- , possono quindi trovare applicazione come ‘gabbie’ all’interno delle quali molecole di opportuna dimensione e caratteristiche chimico-fisiche possono essere ‘ospitate’ con orientazioni atte a favorire reazioni estremamente specifiche. Smalley ha dimostrato che in particolari condizioni gli atomi di C sui fullereni tendono ad arrotondarsi su se stessi per dar luogo a strutture cilindriche, nanotubi di carbonio che possono essere considerate un nuovo stato allotropico del C. I nanotubi sono dotati di sorprendente flessibilità e resistenza meccanica; le potenziali applicazioni tecnologiche sono fantascientifiche: sarebbe in linea di principio possibile costruire macchine capaci di afferrare un singolo atomo

per collocarlo nella posizione desiderata all'interno di una struttura molecolare, o realizzare un ascensore capace di trasferire nello spazio oggetti con minimo dispendio energetico.

Un altro stato allotropico del C può essere considerato un materiale ottenuto ancora più di recente da Kroto, Curl, e Smalley (2004), il **grafene**. Esso ha una struttura analoga alla grafite, ma è costituito da uno strato mono atomico di atomi di carbonio. E' stato per la prima volta preparato grazie ad un'idea semplice quanto geniale: strappare con nastro adesivo uno strato dalla grafite. Il grafene può essere riguardato come l'elemento finale della serie di idrocarburi aromatici policondensati: naftalene, antracene, coronene, ecc. Questo materiale, come i nanotubi di C, possiede proprietà eccezionali (tra l'altro è il materiale che presenta la conducibilità più alta) che avranno certamente, nell'immediato futuro, importanti ricadute tecnologiche soprattutto nel settore dei transistor. Non a caso ai fisici Geim e Novoselov che lo hanno sintetizzato è stato assegnato il premio Nobel per la fisica nel 2010.

E' interessante come, in conseguenza della differente struttura, i vari stati allotropici del C, manifestino proprietà profondamente differenziate. Nel diamante tutti gli e^- di valenza sono impegnati nella formazione di 4 legami σ forti. Questo determina un punto di fusione del diamante estremamente alto (3820 K), ed una estrema durezza (10, il massimo della scala Mohs) perché la forza di coesione coincide con il legame covalente, un legame molto forte e direzionale. La fragilità deriva dal fatto che sollecitazioni meccaniche che provochino spostamenti anche moderati dalla geometria tetraedrica ottimale determinano drastiche cadute dell'energia di legame. La grande trasparenza dei diamanti puri è dovuta all'impossibilità degli elettroni impegnati nel legame di interagire con i fotoni del visibile capaci pertanto di attraversare il cristallo senza essere assorbiti. Dalla difficoltà degli elettroni di legame a trasferirsi su altri orbitali deriva anche il forte potere di isolante elettrico del diamante. La grande rigidità del cristallo può, invece, consentire per brevi tratti un ottimo trasferimento del movimento e quindi dell'energia termica (per via della sua natura cinetica). La medesima mobilità elettronica che assicura la conducibilità di un materiale assicura anche la conducibilità termica che può essere immediatamente trasferita da un punto all'altro del materiale attraverso il movimento degli e^- mobili. In assenza di mobilità elettronica tuttavia meccanismi di conduzione alternativi affidati alla vibrazione degli atomi del reticolo di materiali particolarmente rigidi, come appunto il diamante, possono assicurare ad un isolante elettrico una conducibilità termica locale (a corto raggio) particolarmente efficiente.

Nella grafite gli atomi di C (ibridizzazione sp^2) formano un reticolo esagonale stratificato con legami molto forti all'interno di ogni strato, ma deboli tra strato e strato. Questo determina il facile sfaldamento della grafite lungo piani paralleli. Al contrario del diamante la grafite manifesta una buona conducibilità, perché gli atomi di C utilizzano l' e^- non ibridizzato (non impegnato nella formazione di legami σ) per dar luogo a nuvole elettroniche π delocalizzate sopra e sotto ogni singolo strato relativamente libere di migrare sotto la spinta di un campo elettrico. Un trattamento secondo il modello dell'orbitale molecolare esteso allo strato di esagoni di atomi di C evidenzia l'esistenza, all'interno di bande σ ed σ^* , di una banda π di valenza

(legante) piena di e^- , e di una banda π^* (antilegante) vuota, con energie quasi sovrapposte (Fig 11.5.3). La conducibilità è attribuibile ad e^- che si trasferiscono facilmente dalla banda π di valenza alla banda π^* di conduzione. La presenza delle due quasi contigue bande π spiega anche il colore nero e l'opacità della grafite (così differente dal diamante!).

I fotoni del visibile trovano tutti un salto di energia elettronica corrispondente al loro 'pacchetto' di energia; gli e^- π della grafite quindi assorbono tutti i fotoni del visibile trasferendosi ai π^* , ma il ritorno allo stato fondamentale segue una strada termica, l'energia dei fotoni assorbiti cioè non viene rimessa sotto forma di fotoni (via radiativa), ma si trasforma in energia termica.

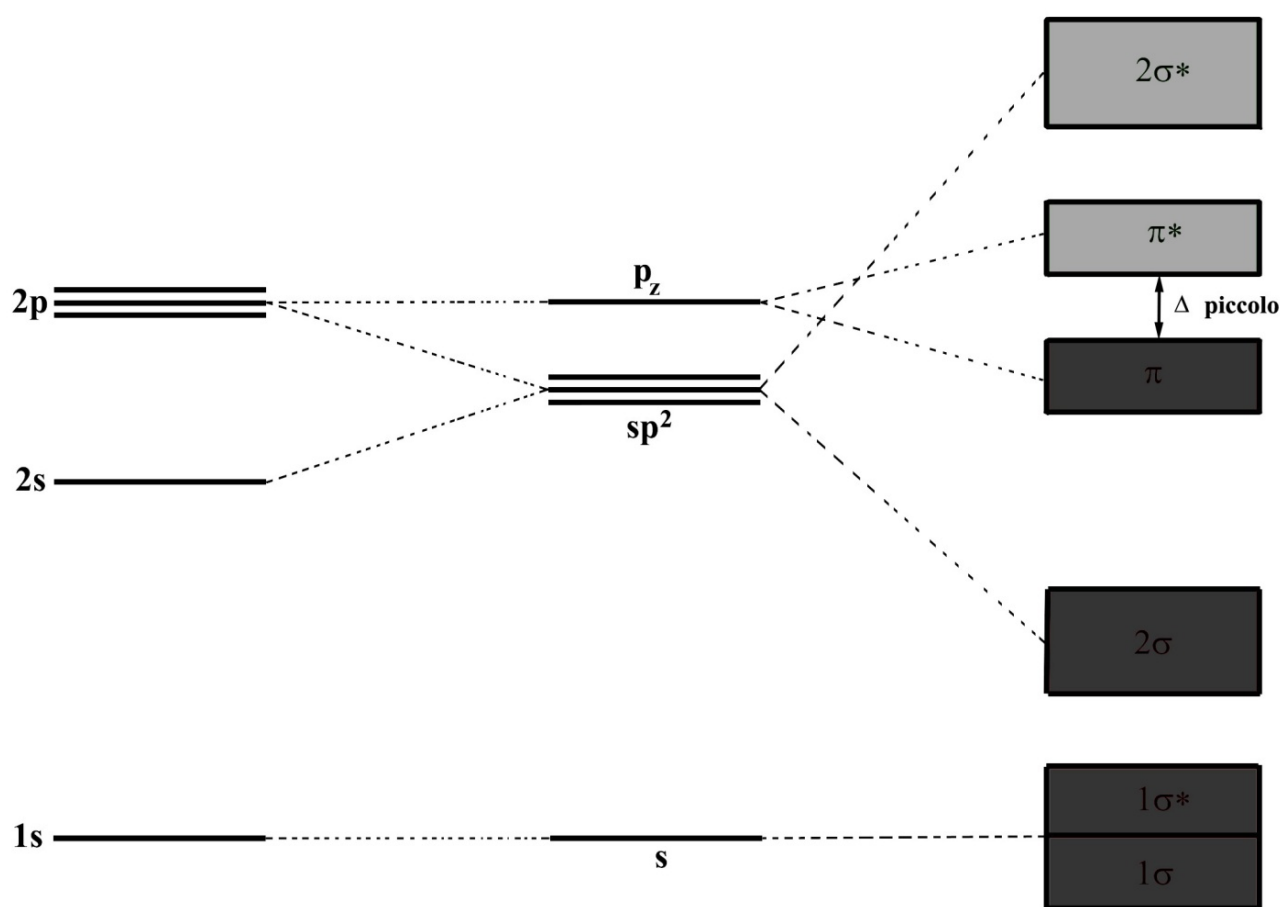
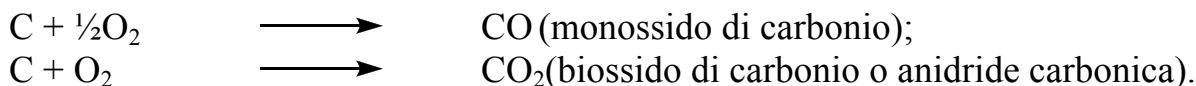


Figura 11.5.3 Rappresentazione degli orbitali molecolari della grafite che giustificano le proprietà fisiche di questo materiale così diverse da quelle del diamante.

Reazioni Chimiche e Principali Composti inorganici

I composti del C più importanti sono quelli organici, ma anche tra gli inorganici vi sono prodotti di grande interesse ed impatto sulle nostre attività vitali. Tra questi vanno annoverati i due ossidi :

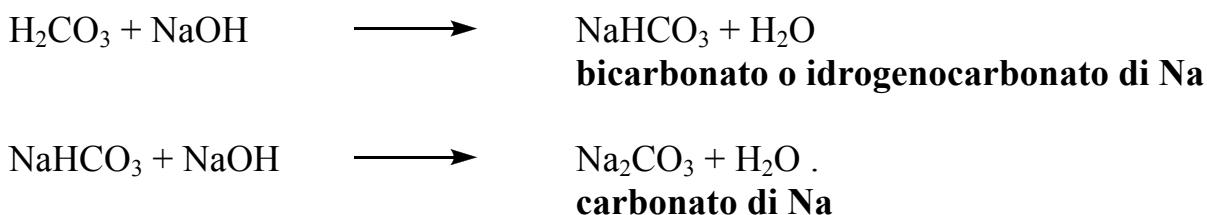


Il CO è un gas incolore ed inodore con caratteristiche fisiche simili ad N₂ di cui è isostero (gli isosteri sono molecole o ioni che possiedono lo stesso n° di atomi e di e⁻ di valenza). A differenza di N₂ tuttavia è molto reattivo nei confronti di metalli ed ioni metallici con i quali forma un gran numero di composti di coordinazione. Tristemente famoso quello che il CO forma con l'emoglobina dando luogo alla carbossiemoglobina, un complesso nel quale il CO occupa stabilmente il posto che nella ossiemoglobina è occupato da O₂, precludendo alla proteina la possibilità di legare reversibilmente O₂ e quindi di svolgere il ruolo di trasportatore di O₂.

Il biossido di carbonio CO₂ (detto anche anidride carbonica) non è tossico, anche se può provocare asfissia perché essendo più denso dell'aria tende a saturare gli ambienti chiusi scacciando l' O₂. Reagisce con H₂O per formare il relativo acido:



Dalle soluzioni acide è possibile ottenere i sali dell'acido carbonico ovvero i carbonati:



L'acido carbonico quindi esiste, ma è un prodotto stabile solo in H₂O, ogni tentativo di isolarlo porta invariabilmente alla decomposizione dell'acido in CO₂ e H₂O (vedi anche §10.17). L'acido carbonico è un acido diprotico debole per la prima dissociazione debolissimo per la seconda. La base coniugata HCO₃⁻ è una base forte, CO₃²⁻ è una base molto forte. Lo ione carbonato, infatti, dà luogo in H₂O ad una reazione di idrolisi che rende fortemente alcaline le soluzioni di carbonato.

La CO₂ (presente nell'atmosfera in ragione dello 0,03-0,04%, quarto gas per abbondanza) ricopre un ruolo fondamentale nel ciclo bio-geochimico del carbonio e consente, mediante il processo di fotosintesi, di immagazzinare l'energia solare sotto forma di energia chimica all'interno dei carboidrati (vedi capitolo 5 con speciale riferimento al §5.2). Il gas svolge anche un ruolo primario come regolatore della temperatura del nostro pianeta (gas serra) per via della sua capacità di trattenere la

radiazione IR termica, in sua assenza la nostra atmosfera avrebbe mediamente una temperatura più bassa di almeno 15 °C. L'utilizzo sempre più esteso di combustibili necessari a soddisfare il crescente fabbisogno energetico della società moderna, ha determinato un incremento della CO₂ nella nostra atmosfera. Il conseguente aumento di temperatura per 'effetto serra' rischia di innescare nel nostro pianeta sconvolgimenti epocali nel corso di questo secolo.

SILICIO

Il **silicio** forma con ossigeno un biossido SiO₂ perfettamente analogo, come formula, a CO₂, ma con struttura e proprietà profondamente diverse. Mentre la CO₂, infatti, è una ben definita unità molecolare costituita da 3 atomi linearmente disposti (N.S, n° sterico del C = 2, ibridizzazione *sp*), **la SiO₂ (silice) è una formula cui non corrisponde una molecola singola, bensì una struttura compatta che ha per unità fondante un atomo di Si tetraedrico legato a 4 atomi di O (Fig 11.5.4).**

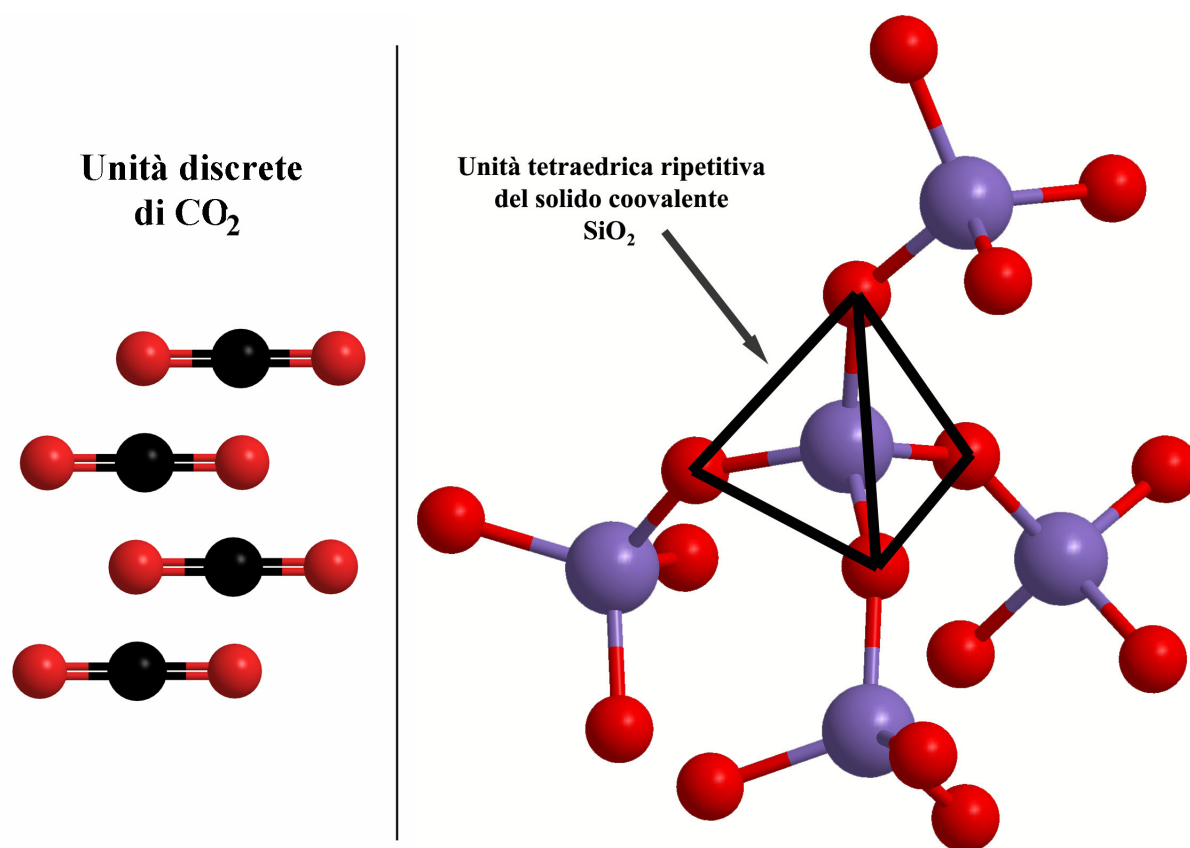


Fig 11.5.4 Differenza strutturali tra diossidi (CO₂ e SiO₂) con formula analoga.

Nella silice ogni atomo di O costituisce un ponte tra due atomi di Si in una struttura tridimensionale non finita estremamente compatta, all'interno della quale è impossibile identificare molecole singole. Il medesimo Si tetraedrico legato a 4 atomi di O è il 'mattoncino' fondamentale delle strutture di tutti i silicati. I tetraedri possono costituire singole unità isolate di SiO₄⁴⁻ le cui cariche negative vengono neutralizzate

da cationi come nell' *orto*-silicato di zirconio (IV) ZrSiO_4 (minerale zirconio), oppure costituire strutture più complesse le cui geometrie dipendono dal modo in cui le unità tetraedriche di SiO_4^{4-} sono tra loro legate. I **pirosseni** ad esempio sono strutture lineari non finite originate da tetraedri legati da due vertici (2 atomi di O terminali e 2 a ponte tra due atomi di Si, Fig 11.5.5). I fillosilicati (dal greco *fillos* = foglia) sono invece strutture a strati di tetraedri legati attraverso 3 vertici, il più comune dei quali è costituito da maglie esagonali di 6 tetraedri (Fig 11.5.5) interagenti con cationi a coordinazione ottaedrica quali Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} . La impossibilità di completare l'ottaedro di coordinazione dello ione metallico da parte degli ossigeni terminali apicali dei tetraedri causa a volte nei fillosilicati l'introduzione di ioni idrossido. Nei fillosilicati avviene inoltre la casuale sostituzione di Si^{4+} con Al^{3+} (vicarianza, vedi §11.4 e "drogaggio dei semiconduttori") al centro delle unità tetraedriche. Questo ovviamente comporta la compensazione della minore carica positiva con cationi monovalenti. Quando infine tutti e 4 gli atomi di O dell'unità strutturale sono impegnati in legami a ponte, come nella silice, vengono a realizzarsi le strutture tridimensionali non finite estremamente compatte dei feldspati granitici. Anche al loro interno esiste la possibilità di vicariare Si^{4+} con Al^{3+} ammesso che dei cationi di metalli alcalini compensino carica. Nei feldspati ha luogo la regolare introduzione di uno ione Al^{3+} ogni 3 unità Si^{4+} in accordo con la formula chimica KAlSi_3O_8 ad essi attribuita. Rocce come i graniti dotate di uno scheletro di tetraedri di SiO_4^{4-} uniti per i 4 vertici, sono tutte caratterizzate da grande compattezza e durezza (Fig 11.5.5). Esistono almeno 15 solidi cristallini composti esclusivamente da silice. Il più famoso è certamente il quarzo. In natura la silice cristallina è il principale componente di diverse rocce sedimentarie (ad es. la sabbia). Moltissime piante ed animali utilizzano la silice presente sia nelle acque dolci che in quelle salmastre come ione silicato. Spugne silicee, canne, cereali, sono classici esempi di utilizzo di questo materiale come impalcatura per lo sviluppo di strutture scheletriche.

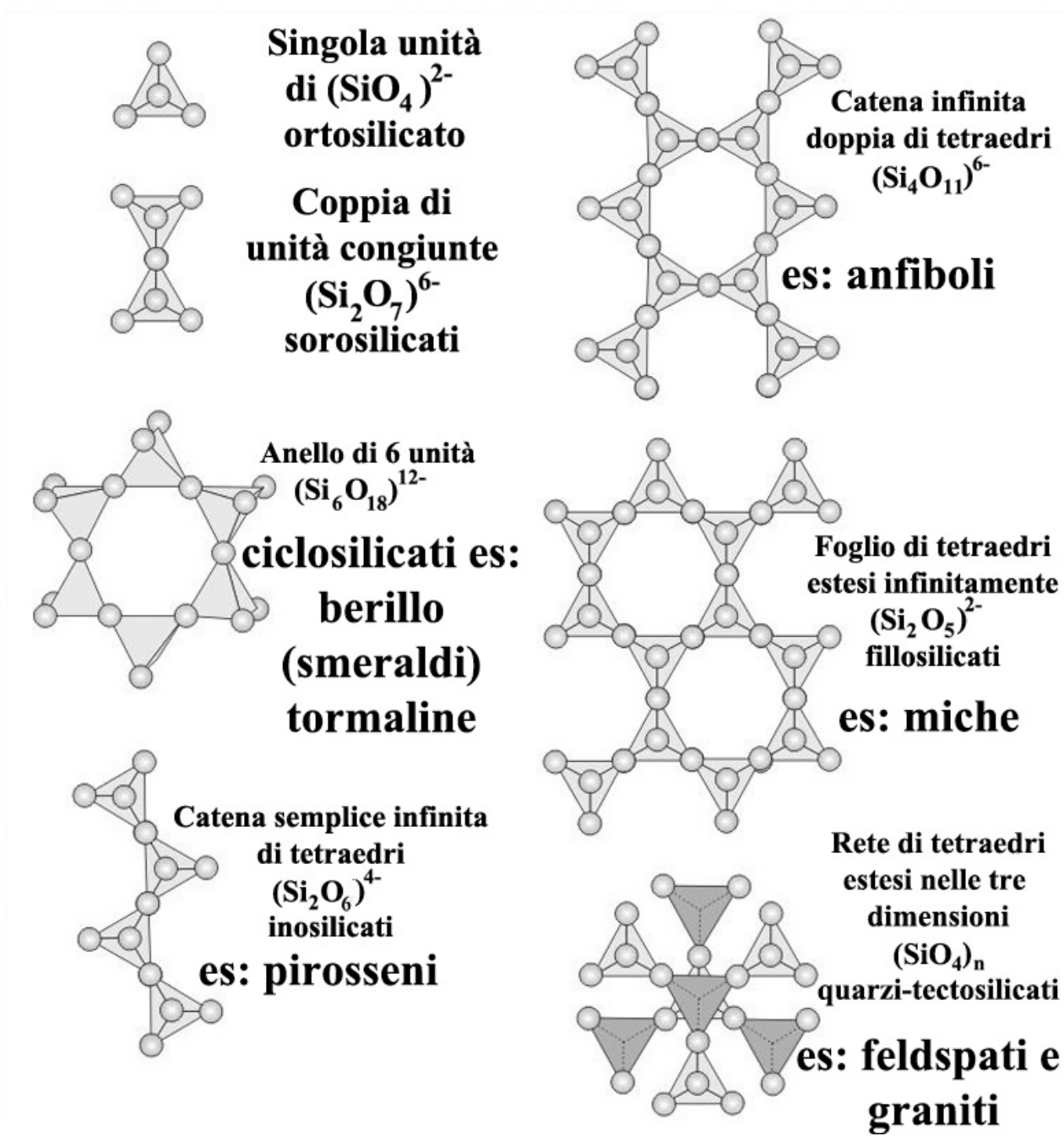


Fig 11.5.5 Rappresentazione degli arrangiamenti più comuni (riscontrabili in tipiche rocce) dei silicati con riferimento a specifici esempi citati anche nel testo.

11.6. GRUPPO 15 (o VA)

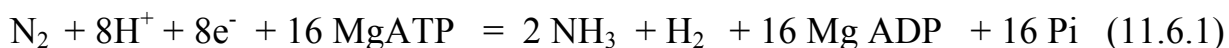
TAVOLA PROPRIETÀ

Elemento	Conf. El.	Stati di ossidazione più comuni	Raggio Atomico (pm)	Raggio Ionico (pm)	Punti di fusione (°C)
N	1s ² 2s ² p ³	+5, +3, -3	70	171 (-3)	-210
P	[Ne]3s ² p ³	+5, +3, -3	110	-	44
As	[Ar]4s ² p ³	+5, +3	120	-	817
Sb	[Kr]5s ² p ³	+3, +5	141	-	631
Bi	[Xe]6s ² p ³	+3, +5	146	108 (+3)	271

Anche all'interno del Gruppo VA è possibile osservare notevoli variazioni di caratteristiche fisiche e chimiche degli elementi. L'azoto (N) ed il fosforo (P) sono classici non metalli, l'arsenico (As) e l'antimonio (Sb) sono metalloidi, il bismuto (Bi) è un metallo. Tutti questi elementi presentano i numeri di ossidazione +5 e +3, e, i non metalli N e P, presentano tutti i possibili n. o. da +5 a -3. Questi ultimi sono anche gli elementi più interessanti dal punto di vista industriale e biologico; non esiste infatti organismo animale o vegetale che possa farne a meno. Gli elementi vengono introdotti nel ciclo biologico dalle piante che li assorbono dalla terra; per assicurare un abbondante raccolto è opportuno quindi che essi vengano abbondantemente aggiunti ai terreni di coltura sotto forma di concime. Tra le tante, un'interessante differenza tra N e P risiede negli ossidi; quelli di azoto si formano con difficoltà (ΔH° di formazione positivi) mentre quelli di P si formano facilmente all'aria (ΔH° di formazione molto negativi).

AZOTO

L'aggiunta di fertilizzanti a base di azoto potrebbe apparire superflua in una atmosfera che, come la nostra, è costituita per il 78% in volume (75% in peso) di N₂. In realtà gli atomi di azoto della molecola di N₂ sono estremamente difficili da 'mobilizzare' per via della alta energia di attivazione richiesta dalla rottura del legame triplo tra gli atomi di azoto (886 kJmol⁻¹, uno dei legami chimici più forti). Infatti il mono azoto N, un gas che è possibile ottenere sottoponendo il diazoto a scariche elettriche, è estremamente reattivo e capace di strappare H a numerose sostanze. Le piante non 'conoscono' la chimica della fissazione dell'azoto, alcune di esse tuttavia riescono ad ottenere l'ammonio di cui necessitano ricorrendo a specifici batteri ammonificatori simbiotici. La reazione può essere schematizzata come segue:



L'equazione evidenzia un aspetto fondamentale del processo di ammonificazione: la necessità di un elevato apporto energetico. I batteri ammonificatori possono essere simbiotici, come il *Rhizobium leguminosae* ospitato dalle radici delle leguminose, o liberi come l'*azotobacter*. I simbiotici sono quelli più efficienti perché possono beneficiare dell'apporto energetico della fotosintesi della pianta ospite. In cambio la pianta riceve sovrabbondanti scorte dell'indispensabile ammoniaca. Si calcola che i batteri ammonificatori immettano nell'ambiente un totale di 140 milioni di tonnellate di azoto per anno sulle terre emerse, e 80 milioni di tonnellate negli oceani. Tale quantitativo è quasi il doppio di quello, introdotto come fertilizzante, proveniente dalla sintesi industriale dell'ammoniaca (circa 130 milioni di tonnellate). L'equilibrio (11.6.5) si presta ad importanti considerazioni teoriche e pratiche sugli equilibri. La sua dipendenza dai parametri fisici è un importante esempio illustrativo del Principio di Le Chatelier (§ 10.2), interessanti aspetti cinetici e termodinamici della sintesi sono analizzati nell'esempio 1 di (App A.4):



La reazione è spontanea, ma lenta e con ΔS positivo, va quindi realizzata a temperature non troppo alte ed in presenza di catalizzatori. Il processo industriale oggi utilizzato non si discosta molto da quello messo a punto da Haber-Bosh durante la I Guerra Mondiale; ai costosi catalizzatori di Os ed U originariamente utilizzati, si preferiscono oggi catalizzatori a base di magnetite (Fe_3O_4). L'ammoniaca industrialmente prodotta può essere direttamente 'iniettata' nei terreni di coltura per incrementare il contenuto nitrico, oppure può essere somministrata sotto forma di nitrato di ammonio dopo averla sottoposta a reazione di parziale combustione (processo Ostwald):



L'ossido di azoto NO può essere nuovamente ossidato a NO_2 per produrre ulteriori quantità di HNO_3 . L'acido nitrico viene fatto reagire con ammoniaca non 'combusta' per ottenere il nitrato di ammonio, che è il prodotto agricolo con la più alta percentuale di azoto:



L'azoto con n° di ossidazione +3, forma l'acido nitroso HNO_2 , un acido debole, instabile, dall'odore pungente. A temperatura ambiente l'acido dismuta in HNO_3 ed NO:



L'acido nitroso è agente mutageno, può cioè modificare le basi nucleiche del DNA. Alla notevole instabilità dell'acido fa riscontro una grande stabilità dei sali, i nitriti.

Nitrati e nitriti

Sono i sali, rispettivamente, di acido nitrico ed acido nitroso:



Ricoprono un importante ruolo in agricoltura oltre che come conservanti alimentari. Sono anche importanti inquinanti in grado di contaminare le falde acquifere. Di per sé i nitrati sarebbero innocui, la pericolosità nasce dalla possibilità di essere ridotti, in opportune condizioni, a nitriti. Come tali possono legare l'emoglobina trasformandola in metaemoglobina e riducendo notevolmente le sue capacità di trasportare O_2 ; inoltre essi interagiscono con i gruppi amminici delle proteine dando luogo alle famigerate "nitrosoammine" sostanze fortemente cancerogene.

Ossidi di azoto

L'azoto atmosferico, oltre che dalla riduzione dei batteri ammonificatori, può essere naturalmente mobilizzato mediante combinazione per ossidazione con ossigeno secondo l'equilibrio:



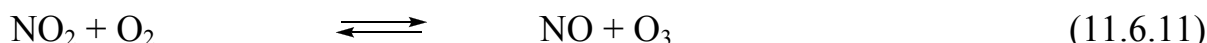
La (11.6.8) è, per fortuna, una reazione non spontanea molto spostata verso sinistra a temperatura ambiente. Essendo tuttavia endotermica, è favorita dalle alte temperature: si forma un po' di NO ogni volta che l'aria viene a contatto con superfici di metalli caldi (tubi di scappamento o impianti metallici industriali), o per effetto di scariche elettriche (fulmini). Si calcola che attraverso questa reazione fonti di calore naturali quali vulcani fulmini ed incendi mobilizzino circa $3 \cdot 10^7$ tonnellate di azoto/anno. Interessanti considerazioni cinetiche e termodinamiche sull'equilibrio (11.6.8) sono illustrate nel calcolo esemplificativo 2 di App 4. Il monossido di azoto poi può ulteriormente reagire con ossigeno per dar luogo a biossido:



Gli ossidi di azoto sono importanti agenti inquinanti, genericamente indicati come NO_x . Partecipano attivamente al processo di formazione di piogge acide producendo HNO_3 con una reazione di dismutazione:



Possono inoltre catalizzare l'ossidazione di SO_2 ad SO_3 , reazione di per sé molto lenta, e quindi ulteriormente contribuire alla acidificazione delle acque piovane. Possono infine formare ozono 'dannoso' (perché negli strati bassi dell'atmosfera) mediante reazione fotochimica:



Quest'ultima reazione è la principale causa dello 'smog fotochimico' fenomeno che affligge le città caratterizzate da intenso traffico e forte intensità luminosa (ne è stata più volte vittima Las Vegas). La grande reattività degli ossidi di azoto è legata al loro carattere 'radicalico'. Gli ossidi infatti posseggono un n° dispari di e^- è quindi gioco forza che uno di essi risulti disaccoppiato. Una ben nota reazione mediante la quale può verificarsi l'accoppiamento dei due e^- spaiati è la reazione di dimerizzazione del biossido di azoto:



vapori rossi paramagnetici

gas incolore diamagnetico (ipoazotite)

Sotto -11°C l'equilibrio è spostato verso la forma dimera incolore, il riscaldamento favorisce la dissociazione che si manifesta con la colorazione rossa dei vapori.

Altri importanti ossidi di azoto sono:

N_2O protossido di azoto o ossido di diazoto detto anche gas esilarante, di odore gradevole e sapore dolciastro, veniva utilizzato dai dentisti come blando anestetico. Svolge anche un ruolo importante in processi fisiologici legati alla trasmissione di impulsi nervosi e nella regolazione del tono vascolare.

N_2O_3 anidride nitrosa o triossido di diazoto, sotto i -100°C è un solido blu che per riscaldamento si decompone in $\text{NO} + \text{NO}_2$

N_2O_5 anidride nitrica o pentossido di diazoto, solido deliquescente incolore che è risultato essere composto da NO_2^+ ed NO_3^- . In fase gassosa ed in soluzione costituisce un composto covalente. E' un composto fortemente sensibile alla luce ed è dotato di notevoli capacità ossidanti.

Nitruri

Sono composti binari di azoto con elementi di minore elettronegatività (solitamente metalli, ma anche As, S, P). I nitruri più studiati ed interessanti sono quelli dei metalli di transizione (VN, TiN, NbN, GaN, Mo₂N). Materiali di questa composizione possono assumere durezza simile a quella del diamante, sono dotati di enorme inerzia chimica e resistenza al calore (materiali refrattari). Per questa loro proprietà vengono utilizzati come recipienti di cotture industriali ad alta temperatura.

Acido azotidrico ed Azoturi

L'azoto forma un composto binario con l'idrogeno HN₃ (acido azotidrico) che si comporta come un acido debole instabile al punto da potere essere considerato esplosivo. L'acido può essere trasformato nei sali denominati azoturi; quelli dei metalli pesanti sono ancora più instabili dell'acido e vengono usati per l'innescò di cariche esplosive. Il sale sodico, azoturo di sodio NaN₃, è a temperatura ambiente un composto bianco stabile. A causa della similarità di comportamento chimico con gli alogenuri l'anione N₃⁻, viene definito pseudo-alogenuro. Esso è un anione lineare isoelettronico con CO₂ ed N₂O. Il calore determina la immediata decomposizione del composto secondo l'equazione:



Dalla decomposizione di 2 moli, 110 g di composto solido con un volume inferiore a 100 mL, si sviluppano 6 moli di gas che ad una temperatura di circa 200 °C occupano alla pressione atmosferica un volume di oltre 200 L. La reazione è sfruttata dagli 'airbag' delle macchine. All'interno del cuscinetto sgonfio viene aggiunto NaN₃ solido ed un sensore piezoelettrico* che a seguito di urto violento provoca una scintilla capace di attivare la reazione di decomposizione, e conseguente rapida espansione del cuscinetto. Nel palloncino viene anche aggiunto ossido ferrico per ossidare il sodio metallico prodotto dalla reazione.

** La piezoelettricità è un fenomeno presentato da alcuni minerali che, a seguito di deformazione meccanica, sviluppano cariche opposte su facce opposte del cristallo. Il cristallo si comporta come un condensatore capace nello scaricarsi di generare una corrente detta piezoelettrica. Al contrario se il minerale viene raggiunto da un impulso elettrico inizia ad oscillare con frequenze rigorosamente costanti. Gli orologi al quarzo (materiale piezoelettrico) funzionano su questo principio.*

Lettura : Il Processo Haber

Non vi è dubbio che la sintesi industriale della NH_3 costituisca un successo fondamentale della tecnologia chimica. La sua capacità di moltiplicare la disponibilità di risorse alimentari avrebbe potuto infierire, a livello mediatico, un duro colpo alla radicata demonizzazione della 'chimica'. In realtà il processo di sintesi si è realizzato in un contesto tutt'altro che umanitario e la sua storia, più che essere annoverata come fondamentale tappa di conquista di conoscenza e benessere, assume significato di sinistro monito nei confronti di una tecnologia scientifica avulsa dai fondamentali valori umani. La scoperta infatti è maturata in Germania durante la I Guerra Mondiale, nell'ambito di uno sforzo bellico volto in primo luogo alla sintesi di esplosivi. I nitrati, in particolare quello di ammonio a causa della alta % di azoto direttamente utilizzabile dalle piante, sono ottimi fertilizzanti, ma anche formidabili ossidanti, capaci di produrre esplosioni se miscelati con riducenti capaci di sviluppare grandi quantità di gas e di calore in tempi brevissimi (§10.18). Tutta l'attività scientifica di Haber fu incentrata sulla industria bellica, e tra i suoi successi maggiori, oltre che ai fertilizzanti-esplosivi che gli valsero a guerra finita nel 1919 il Nobel, si annoverano micidiali gas tossici impiegati dalle truppe tedesche per annientare le trincee nemiche. La moglie di Haber, chimica e sua preziosa collaboratrice nella messa a punto della sintesi di NH_3 , tentò invano di trascinare il marito fuori dalla sua ripugnante attività di ricerca scientifica. Si tolse la vita, ma il gesto estremo non bastò a trattenere il marito. Accecato da fama e successo il giorno dopo il funerale della moglie raggiungeva le truppe al fronte per dirigere di persona le operazioni di lancio dei gas letali e la stesura di agghiaccianti rapporti scientifici sugli esiti provocati dai 'suoi' prodotti sui corpi delle vittime. Si dice che lo stesso Hitler, in quel periodo, fosse, per motivi umanitari, contrario ad Haber ed alla sua sporca guerra chimica. Nel dopoguerra Haber continuò con successo (era indubbiamente un chimico geniale) la sua attività di progettazione e sintesi di gas letali, ma le leggi razziali costrinsero, lui ebreo, a lasciare la Germania nel 1934. Una tragica nemesi storica volle che i tedeschi utilizzassero un gas da lui sintetizzato, il famigerato Zyklon, per sterminare nelle camere a gas gli Ebrei. Numerose vittime portavano il suo stesso nome.

FOSFORO

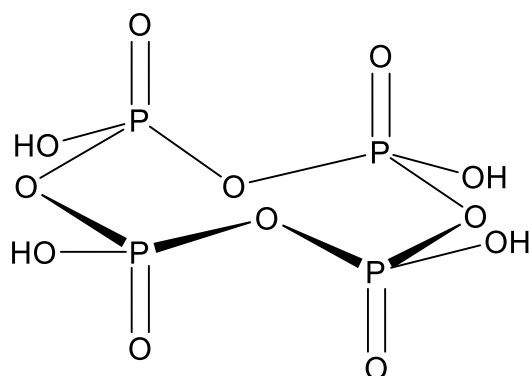
Il nome fosforo “portatore di luce” deriva dal fatto che l’elemento, nella forma bianca, si combina lentamente con l’ossigeno dell’aria dando luogo ad una tenue luminosità (chemioluminescenza). L’elemento si trova in tre forme allotropiche: 1) la bianca è un solido ceroso bianco costituito da molecole tetraedriche P_4 ; 2) la rossa ha una struttura polimerica di P_4 tetraedrici uniti mediante due vertici; 3) la nera, più rara, è dotata di struttura laminare ad esagoni simile a quella della grafite e come la grafite possiede proprietà di semiconduttore. La forma bianca facilmente sublima per dar luogo ad un gas incendiario altamente pericoloso. Per questa proprietà il fosforo bianco è stato impiegato come componente di un esplosivo incendiario, il napalm, usato dagli Americani prima durante lo sbarco in Italia poi in forma più “evoluta” in Vietnam nella guerra degli anni '70. Il fosforo bianco era anche utilizzato come componente delle capocchie dei fiammiferi unitamente ad Sb_2S_3 e $KClO_3$. Oggi la forma rossa, assai meno reattiva e tossica, ha sostituito la bianca in tutti gli usi domestici e di laboratorio. I minerali del fosforo sono largamente rappresentati sulla crosta terrestre ed all’interno di organismi biologici, soprattutto sotto forma di fosfati. Il loro utilizzo è ampiamente legato al potere fertilizzante, essendo il fosforo un essenziale nutriente delle piante. Praticamente assente dall’atmosfera, il fosforo si concentra essenzialmente nella crosta terrestre e negli organismi biologici sotto forma di fosfato. Il minerale più importante è la fosforite, una miscela di idrossiapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ e di fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Questi minerali sono insolubili in acqua, pertanto poco disponibili ed assimilabili dalle piante. E’ possibile trasformare la fosforite in concimi fosfatici mediante il trattamento con opportune quantità di acido solforico ed *orto*-fosforico, che determinano la trasformazione del minerale nel più solubile diidrogenofosfato di calcio, un prodotto commercialmente noto come ‘superfosfato’:



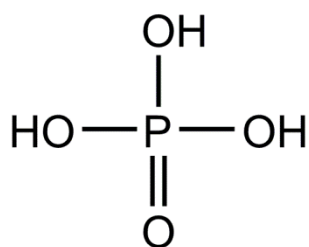
L’acido *orto*-fosforico necessario per la (11.6.14) può essere anch’esso ottenuto dalla fosforite. L’acido fosforico è normalmente presente in soluzione nella forma *orto* (H_3PO_4) da cui tuttavia è possibile ottenere la forma piro ($H_4P_2O_7$) e meta (HPO_3) per riscaldamento:



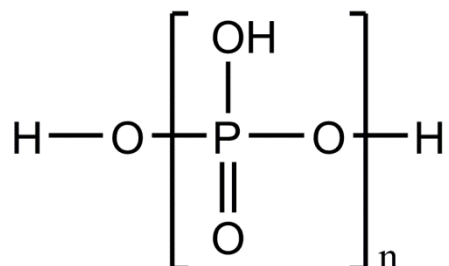
L’acido meta fosforico è in realtà un polimero a 4 termini con struttura ad anello ottatomico.



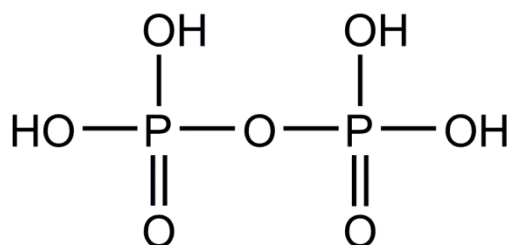
L'acido pirofosforico invece è un dimero e può essere considerato il primo termine della famiglia dei **polifosfati** (Schema 11.6.1). Queste sostanze sono comunemente aggiunte ai detersivi (additivi) con la funzione di 'sequestrare' il Ca^{2+} delle acque ed impedire la precipitazione dello stearato di calcio (§9.13.3). La precipitazione dello stearato di calcio è la causa dell'assenza di schiuma (con conseguente perdita di capacità di lavaggio) dei saponi in acque dure. Un ottimo agente sequestrante è il **tripolifosfato**, che è in grado di chelare il Ca^{2+} mediante due ossigeni contigui (Schema 11.6.1). I polifosfati conferiscono quindi a saponi e tensioattivi migliori proprietà detergenti. Essi, tuttavia, contribuiscono ad una importante forma di inquinamento: trascinati dalle acque reflue in fiumi, laghi e mari, causano, insieme ai concimi azotati e fosfatici, una enorme proliferazione di alghe. Tutti questi prodotti sono infatti ottimi nutrienti per microrganismi vegetali. L'abnorme presenza di nutrienti dà origine alla cosiddetta 'eutrofizzazione' delle acque, fenomeno che può determinare la moria di grandi quantità di pesci cui le forme vegetali acquatiche sottraggono l'ossigeno necessario per la sopravvivenza.



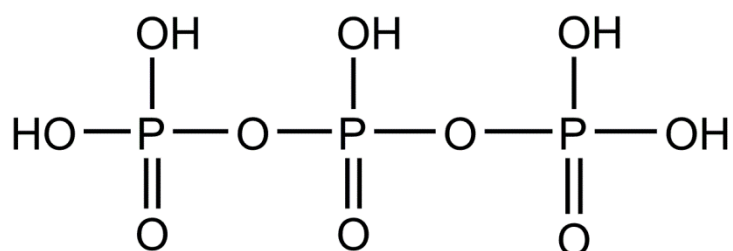
orto-fosforico
n = 1



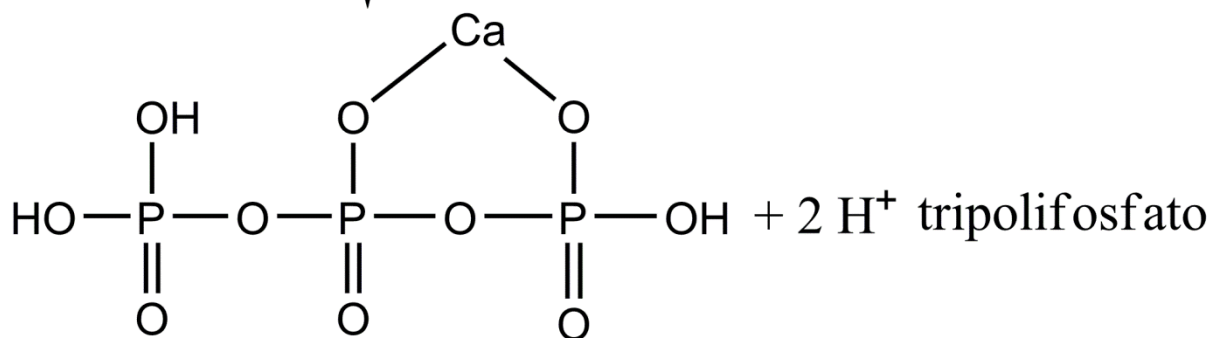
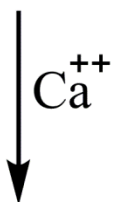
poli-fosforico
n = numero unità
ripetitive



piro-fosforico
n = 2



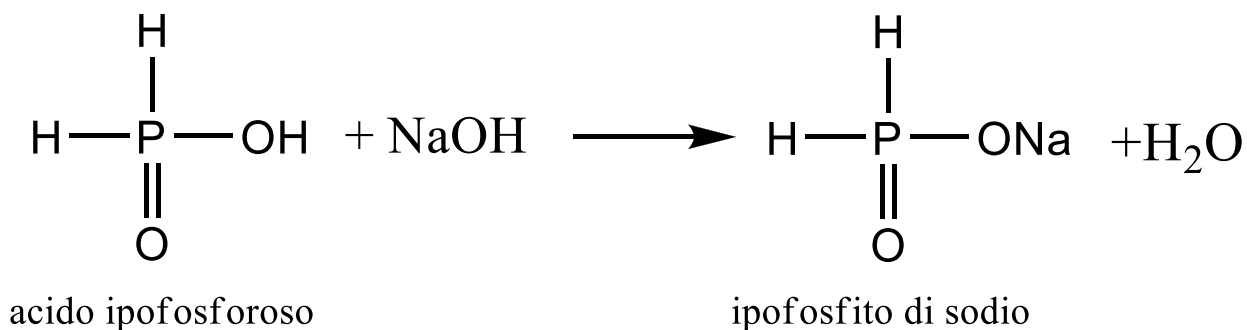
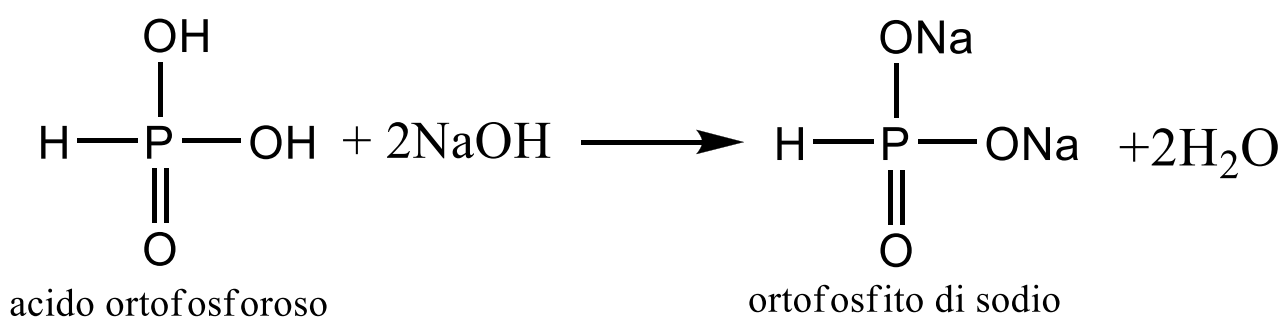
tripolifosforico
n = 3



Schema 11.6.1 Formazione del tri-polifosfato sequestrante degli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} .

I fosfati, o meglio gli *orto*-fosfati svolgono ruoli fondamentali in numerosi processi biologici. Costituiscono le unità di collegamento dei nucleotidi la cui concatenazione porta alla struttura ad elica del DNA. Il legame anidridico dei polifosfati è fortemente energetico e viene sfruttato dai sistemi biologici come serbatoio di energia chimica trasformando reversibilmente ADP (adenosin difosfato) in ATP (adenosin-difosfato, vedasi App D). Si ricordi infine il ruolo di tampone dei fosfati nel siero (§ 10.9).

Esiste un acido *orto*-fosforoso in cui il P ha n. o. +3; nonostante i tre atomi di H l'acido è diprotico perchè solo 2 atomi di H sono legati ad ossigeni, mentre il terzo è direttamente legato al fosforo. L'acido ipo-fosforoso con n. o. +1 è un acido monoprotico anche se possiede tre idrogeni. La natura di questi composti risulta evidente dalla formula di Lewis e dai rispettivi sali.



11.7. GRUPPO 16 (o VI A) - CALCOGENI

TAVOLA PROPRIETÀ

Element	Conf. El.	Stati di ossidazione più comuni	Raggio Atomico (pm)	Raggio Ionico X^{2-} (pm)	Punti di fusione (°C)
O	$1s^2 2s^2 p^4$	-2	66	140	-218
S	$[Ne] 3s^2 p^4$	+6, +4, -2	104	184	119
Se	$[Ar] 4s^2 p^4$	+6, +4, -2	117	198	217
Te	$[Kr] 5s^2 p^4$	+6, +4, -2	135	221	450
Po	$[Xe] 6s^2 p^4$	-	-	-	-

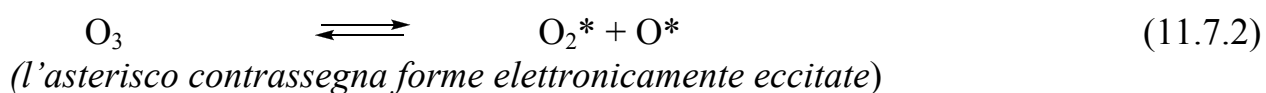
Allontanandosi dai Gruppi centrali le proprietà degli elementi tornano, all'interno di un Gruppo, ad essere relativamente simili. Eccezion fatta per il Po, radioattivo e poco studiato, tutti i calcogeni hanno tendenza a formare ioni X^{2-} in combinazioni con ioni metallici. Gli elementi più pesanti, Te e specialmente Po, evidenziano spiccate caratteristiche metalliche.

OSSIGENO

Il doppio numero magico 8+8 (§13.7) rende questo atomo (nucleo) particolarmente stabile. Esso è infatti il terzo elemento più abbondante dell'universo (H 90%, He 9.1%, O 0.057%) ed il più abbondante della crosta terrestre (46.6%). Lo stato standard dell'ossigeno è quello di molecola biatomica gassosa, diossigeno. Come tale è contenuto nella atmosfera di cui costituisce il secondo gas in ordine di abbondanza (21% in volume). Sono conosciute tre modificazioni allotropiche dell'elemento gassoso: O, O₂ (§6.12), O₃. Nella stratosfera si trova eminentemente la forma atomica, perché la molecola biatomica viene scissa nei suoi atomi dalla componente UVC ($\lambda = 200-280$ nm) della radiazione solare con λ di circa 240nm:



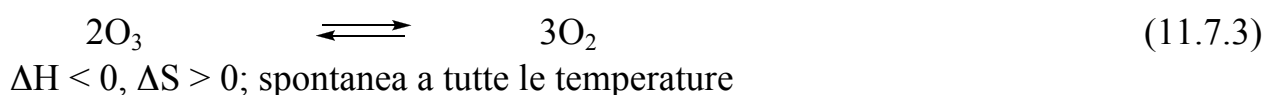
L'assorbimento di buona parte degli UVC, estremamente perniciosi per la salute degli organismi biologici, è assicurato da questa reazione fotochimica (fotolisi). Lungo la superficie di contatto tra primo strato (troposfera) e secondo strato (stratosfera) dell'atmosfera la reazione tra O₂ ed O porta alla formazione di O₃, ozono, terzo stato allotropico dell'ossigeno. L'ozono ricopre un ruolo naturalistico fondamentale, in qualità di filtro della componente UVB ($\lambda = 280-320$ nm) della radiazione solare:



Diossigeno ed ozono costituiscono quindi dei ‘filtri’ solari indispensabili per eliminare buona parte della componente UV più energetica della radiazione solare. La energia dei fotoni UVB ed UVC, al contrario dell’UVA ($\lambda = 320\text{-}400\text{nm}$) e del visibile, è infatti sufficiente a determinare rottura di legami chimici e quindi danneggiare le molecole che presiedono ai processi vitali. Non a caso i primi organismi si sono sviluppati nell’acqua marina, e solo quando l’ossigeno si è accumulato nell’atmosfera per effetto della fotosintesi, alcuni di essi hanno ‘osato’ abbandonare l’oceano per andare a colonizzare la terra. Vivere a diretto contatto dell’aria non è stato inizialmente facile per i colonizzatori. L’ossigeno è di per sé un potente veleno per le cellule (le ferite guariscono rapidamente all’aria per la potente azione germicida dell’ossigeno), gli organismi superiori prima di conquistare le terre emerse hanno dovuto costruire opportune barriere protettive per le proprie cellule. Realizzate queste barriere la presenza di ossigeno offre una ineguagliabile opportunità agli organismi terrestri che ‘imparino’ a sfruttare il potenziale energetico messo a disposizione dalla elevata affinità elettronica dell’elemento. Il successo evolutivo e la selezione naturale possono essere visti come il risultato della competizione per l’approvvigionamento di risorse energetiche da parte di specie ed individui. Il catabolismo aerobico di carboidrati e lipidi da parte degli organismi terrestri è l’esito finale di un lungo e progressivo processo di adeguamento alle potenzialità energetiche messe a disposizione dai processi fotosintetici.

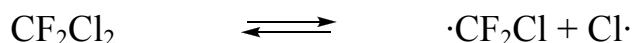
L’ossigeno è presente nell’atmosfera terrestre, ma assolutamente assente nelle atmosfere degli altri pianeti del sistema solare, come assente era nell’atmosfera terrestre primordiale precedente l’inizio dell’attività biologica. In realtà l’ossigeno, a causa della sua alta reattività, sarebbe destinato a rapido esaurimento se non fosse continuamente reintrodotta nell’atmosfera dai processi fotosintetici, la sua eventuale presenza in atmosfere aliene sarebbe quindi sicuro indice di attività biologica.

Lo strato di ozono che si accumula ad un’altezza tra i 10 e i 40 Km di altezza è relativamente sottile e diluito, ma svolge un ruolo fondamentale per la salvaguardia della vita. L’ozono è una modificazione allotropica molto meno stabile del diossigeno, per cui è termodinamicamente destinato a trasformarsi in ossigeno biatomico mediante la reazione:



La reazione di decomposizione è molto lenta, e la concentrazione di ozono resta approssimativamente costante in una sorta di ‘stato di equilibrio stazionario’ in cui la velocità con cui l’ozono viene distrutto uguaglia quella con cui viene formato nella tropopausa da $\text{O}_2 + \text{O}$. La velocità di decomposizione è fortemente accelerata da catalizzatori che possono essere di origine naturale o antropica. In particolare negli ultimi decenni una grave minaccia all’incolumità degli organismi terrestri è stata causata dalla introduzione antropica nell’atmosfera di fluoroclorocarburi (CFC), molecole molto stabili (derivati dalla sostituzione degli atomi di H di alcani con gli alogeni F, e Cl) largamente utilizzate dall’industria del freddo per frigoriferi e

condizionatori. Tali molecole sotto l'effetto dei raggi UV danno luogo ad una reazione fotolitica che produce cloro atomico:



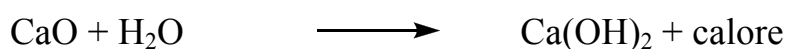
Il cloro atomico, come molte altre specie radicaliche, catalizza il processo di distruzione dell'ozono modificando il meccanismo di reazione:



Lo schema fornisce un ottimo esempio del modo in cui funziona un ciclo catalitico in fase omogenea: il catalizzatore $\text{Cl}\cdot$, interviene nel corso della reazione attraverso la formazione della specie transeunte $\text{ClO}\cdot$ nel 1° stadio del processo. Nel 2° stadio il $\text{ClO}\cdot$ rigenera il catalizzatore $\text{Cl}\cdot$ che si rende disponibile per un nuovo ciclo catalitico. Ogni atomo di $\text{Cl}\cdot$ può realizzare un gran numero di cicli catalitici prima di scomparire (ad esempio per reazione con un altro radicale o con altra specie). Si definisce numero di 'turnover' il numero medio di cicli che un catalizzatore riesce a realizzare prima di scomparire di scena per effetto di un 'veleno' di catalisi. Tale numero può essere estremamente alto, questo consente a pochi atomi di catalizzatore di convertire in prodotto una grande quantità di reagente. Per la catalisi enzimatica il termine turnover acquisisce un significato un po' diverso (B.3).

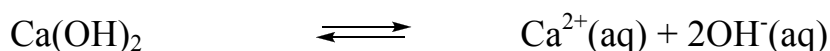
Composti dell'ossigeno

L'ossigeno ha un'enorme reattività e si combina con tutti gli elementi eccezion fatta per i gas nobili. I composti binari che derivano dalla combinazione dei vari elementi con ossigeno si chiamano ossidi (un'unica significativa deroga è rappresentata da F_2O , fluoruro di ossigeno che è catalogato come -uro e non come ossido perché il fluoro è l'unico elemento più elettronegativo dell'ossigeno). Gli ossidi vengono definiti acidi se l'elemento in combinazione è un non metallo, basici se è un metallo (vedi nomenclatura). Le due tipologie di ossidi hanno differente struttura; gli ossidi acidi (dette anche anidridi) sono vere e proprie entità molecolari, mentre gli ossidi basici non sono molecole, ma reticoli ionici all'interno dei quali l'ossigeno è presente come O^{2-} . La reazione con acqua degli ossidi basici dà luogo a composti ternari denominati basi (o anche idrossidi o idrati):

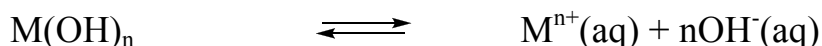


Gli idrossidi, come gli ossidi basici, sono composti ionici; in acqua gli ioni si separano dando luogo allo ione metallico ed allo ione idrossido (entrambi naturalmente 'solvatati' cioè circondati da molecole di acqua di 'idratazione'). La

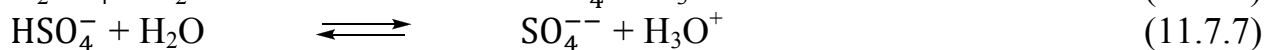
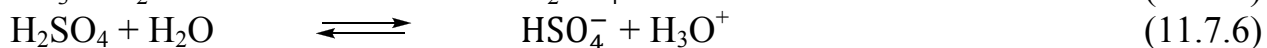
definizione di basi per questi composti deriva dalla loro capacità di ‘donare’ ioni idrossido al solvente:



per un qualsiasi ione metallico M^{n+}



La reazione con acqua degli ossidi acidi dà luogo ai composti ternari denominati acidi (ossoacidi). La definizione di acidi deriva dalla loro capacità di ‘donare’ protoni al solvente:



Significativamente il nome ossigeno significa ‘generatore di acidi’ (oxy = acido; gen = generatore). E’ comune caratteristica di tutti gli atomi di idrogeno legati ad un atomo di ossigeno, possedere più o meno spiccate caratteristiche ‘acide’, a seconda dell’elettronegatività dell’atomo di ossigeno cui risulta legato. Acidi e Basi sono composti tra loro antitetici che non possono essere contemporaneamente presenti in soluzione. Le due sostanze, quando giungono a diretto contatto, danno vita ad un reazione molto rapida di mutua neutralizzazione. La reazione, fortemente esotermica, porta alla formazione dei sali, che sono i prodotti più abbondantemente rappresentati in natura.

L’ossigeno è l’elemento più abbondante della crosta terrestre essendo presente soprattutto nei silicati (vedi §11.5) o negli ossidi che la costituiscono. Il composto più importante dell’ossigeno è sicuramente l’acqua le cui ‘magiche’ proprietà chimiche e fisiche sono state già descritte (§7.4). E’ interessante ricordare che questa preziosa sostanza, così abbondante sulla nostro pianeta, ha una origine esogena. Essa infatti è stata introdotta da nuclei di comete ‘catturati’, nel corso di miliardi di anni, dalla gravità terrestre. L’acqua non è il solo composto che l’ossigeno forma con l’idrogeno; esistono anche il perossido di idrogeno (acqua ossigenata H_2O_2) ed il superossido HO_2 , composti nei quali l’ossigeno presenta gli insoliti numeri di ossidazione (-1) e (-0.5) (vedi Orbitali molecolari, riduzione di O_2). L’ossigeno è un formidabile ossidante per via della sua grande affinità per gli elettroni. A questa proprietà è legato il ruolo di comburente dell’ossigeno in varie reazioni di combustione, mediante le quali l’energia potenziale chimica accumulata in particolari molecole può essere utilizzata per alimentare motori meccanici, biologici ed elettrici. Le combustioni (includendo tra queste anche i processi del catabolismo) sono processi spontanei ($\Delta G < 0$), ma cinematicamente lenti a temperatura ambiente. La lentezza delle reazioni di ossidazione con l’ O_2 è determinata dall’alta energia del legame O-O (489 kJ mol^{-1}) ed alla mancanza di riducenti ‘complementari’ capaci cioè di donare i 4 e⁻ necessari

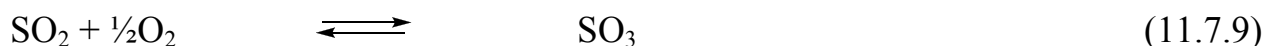
alla riduzione di O_2 in $2O^{2-}$ in un unico atto elementare. Tuttavia le ossidazioni con O_2 , che inizialmente debbono essere ‘innescate’ dal calore, sono capaci di ‘autosostenersi’ per la elevata esotermicità dei processi di combustione. Negli organismi viventi la velocità di combustione dei carboidrati è accelerata da quella particolarissima specie di catalizzatori biologici che sono gli enzimi. Il grande potere ossidante dell’ossigeno è anche alla base del suo ruolo di ‘spazzino’ dell’atmosfera. Le sostanze estranee, introdotte da attività antropiche e non, vengono in gran parte eliminate dalle piogge dopo aver subito l’azione ossidante dell’ossigeno, che si serve del radicale OH come catalizzatore del processo.

ZOLFO

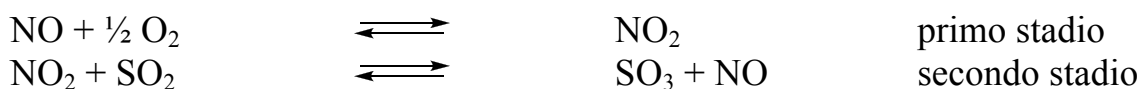
Lo zolfo si trova allo stato elementare in due modificazioni allotropiche: la prima, covalente polimera a catena corta (zolfo plastico), si presenta come un solido amorfo; la seconda, solido molecolare S_8 , esiste in due forme cristalline, ortorombica e monoclina. Nonostante occupi il 16° posto nella scala di abbondanza tra gli elementi della crosta terrestre, è stato conosciuto ed utilizzato dall’uomo sin dai tempi più remoti. Questo essenzialmente perché i depositi di S elementare sono diffusi e facilmente raggiungibili. Lo zolfo, in varie forme, è componente indesiderato di tutti i combustibili (benzine, nafta, carbone, metano ecc.). La combustione, infatti, comporta la ossidazione dello zolfo secondo la equazione:



Il biossido di zolfo (anidride solforosa) è un gas incolore dall’odore pungente ed irritante (lo si percepisce all’accensione dei fiammiferi zolfanelli). Il gas è un inquinante primario che causa forte irritazione alle mucose; ancora più pericoloso l’inquinante ‘secondario’ che da esso deriva, il triossido di zolfo:

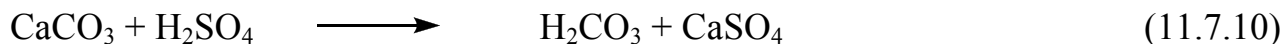


Il triossido di zolfo (anidride solforica) è un inquinante secondario molto pericoloso. Si scioglie facilmente nelle acque piovane dando luogo, secondo la (11.7.5), all’acido solforico; il maggiore responsabile delle ‘piogge acide’. Per nostra fortuna la ossidazione della SO_2 è un processo molto lento, la maggior parte della SO_2 immessa nell’atmosfera non viene mai ossidata ad SO_3 . La velocità di ossidazione è fortemente incrementata da idonei catalizzatori. Un pericoloso catalizzatore in fase omogenea della (11.7.9) è costituito dall’ossido di azoto:

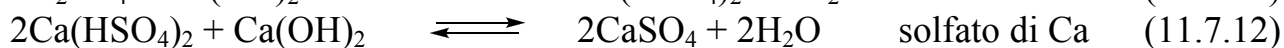


Secondo lo schema già visto per la distruzione dell’ozono il susseguirsi dei due stadi realizza un ciclo catalitico che rigenera il catalizzatore nel secondo stadio del

processo. Tra i danni più rilevanti delle piogge acide c'è il deterioramento dei monumenti marmorei:



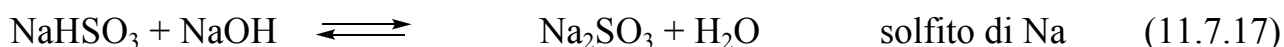
La irreversibile trasformazione del carbonato in solfato secondo la (11.7.10) provoca il progressivo sfarinamento della superficie dei monumenti. Ma i danni delle piogge acide non si limitano ai manufatti marmorei; tessuti animali e vegetali e la stessa composizione di terreni ed acque può subire irreversibili modificazioni per effetto delle piogge acide ed anche della cosiddetta 'acidità secca' dell'anidride solforica. Per quanto riguarda le caratteristiche chimiche dell'acido solforico bisogna ricordare che è un acido diprotico caratterizzato da completa dissociazione per il primo protone, mentre si comporta da acido relativamente debole per la dissociazione del secondo protone ($K_2 = 1,02 \cdot 10^{-2}$). L'acido solforico reagisce quindi con le basi in due distinti stadi; nel primo si realizza la neutralizzazione del primo protone, e solo quando questo protone è stato interamente sostituito viene attaccato il secondo protone. La reazione di neutralizzazione può quindi determinare formazione, oltre che di Sali neutri (i solfati), anche quella di sali cosiddetti acidi ovverossia di sali che ancora conservano un idrogeno acido (a questi Sali ed al loro anione HSO_4^- sono comunemente attribuiti tre differenti nomi: a) bisolfati, b) idrogeno-solfati, c) solfati acidi):



Analogamente al triossido, il biossido di azoto dà luogo alla formazione di un acido nel quale S ha n° di ossidazione +4:



H_2SO_3 è, come H_2SO_4 , un acido diprotico. Come sempre il diminuito n° di atomi di ossigeno causa un forte decremento della forza dell'acido, per cui l'acido solforoso è un acido debole per la prima dissociazione, e debolissimo per la seconda. I relativi sali sono i solfiti ed i bisolfiti (o solfiti acidi, o idrogeno-solfiti):



Questi ultimi, a causa del loro potere riducente, trovano larga applicazione come conservanti.

11.8 GRUPPO 17 (o VIIA) – ALOGENI

TAVOLA PROPRIETÀ

Elemento	Conf. El.	Stati di ossidazione più comuni	Raggio Atomico (pm)	Raggio Ionico X^{-1} (pm)	Punti di fusione (°C)
F	$1s^2 2s^2 p^5$	-1	64	136	-220
Cl	$[\text{Ne}]3s^2 p^5$	+7,+5,+3,+1,-1	99	181	-101
Br	$[\text{Ar}]4s^2 p^5$	+7,+5,+3,+1,-1	114	195	-7
I	$[\text{Kr}]5s^2 p^5$	+7,+5,+3,+1,-1	133	216	114
At	$[\text{Xe}]6s^2 p^5$	-	-	-	-

Il termine alogeno significa generatore di sali, e sta appunto a certificare la grande tendenza di questi elementi a formare sali con i metalli. Questi sali sono composti binari (derivano da un idracido) cui quindi compete il suffisso **-URO**.

Dal punto di vista elettronico in tutti gli -URI l'alogeno acquisisce un e^{-} per assumere la configurazione ad 'ottetto' ($ns^2 np^6$) del gas nobile successivo, dotata di particolare stabilità. Allo stato elementare tutti gli alogeni formano molecole biatomiche con un doppietto di legame e tre di non legame nel guscio di valenza. La compartecipazione del doppietto di legame, consente ad entrambi gli atomi di completare il proprio 'ottetto'.



Figura 11.8.1 Fluorite (CaF_2) reperita in Gran Bretagna.

I gas biatomici degli alogeni, specialmente F_2 e Cl_2 , se inalati, procurano una forte sensazione di soffocamento e sono fortemente tossici. Le molecole biatomiche omonucleari sono tutte perfettamente apolari, e le uniche possibili interazioni intermolecolari sono quelle di London (dipolo istantaneo-dipolo indotto). Queste interazioni sono deboli per gli elementi più leggeri, ma diventano intense per gli atomi grossi e polarizzabili, per cui mentre F_2 e Cl_2 sono gassosi, Br_2 è liquido ed I_2 è solido (§7.2 e §7.3).

Gli alogeni sono molto reattivi; in natura non possono essere reperiti allo stato elementare, ma solo in composti. Il fluoro è il più forte ossidante chimico disponibile; a causa della sua eccezionale reattività, è difficile da conservare, perché attacca le pareti dei contenitori (il vetro in particolare). Il cloro è un energico ossidante e per questa sua proprietà viene usato come disinfettante delle acque. In soluzione basica il cloro dà luogo ad una reazione di dismutazione che genera cloruro ed ipoclorito:



Le soluzioni basiche di ipoclorito impropriamente denominate cloro, sono i comuni disinfettanti delle acque. Tutti gli alogeni presentano n.o. che vanno da -1 a +7 con spiccata predilezione per i numeri dispari.

Tabella 11.8.1 Principali ossidi, acidi, numeri di ossidazione e nomenclatura concernente gli elementi del settimo gruppo.

n.o.	Ossidi	Acidi	Sali di sodio
+7	X_2O_7 (anidride per ---ica)	HXO_4 (acido per ---ico)	$NaXO_4$ (per---ato)
+5	X_2O_5 (anidride ---ica)	HXO_3 (acido ---ico)	$NaXO_3$ (---ato)
+3	X_2O_3 (anidride ---osa)	HXO_2 (acido ---oso)	$NaXO_2$ (---ito)
+1	X_2O (anidride ipo ---osa)	HXO (acido ipo ---oso)	$NaXO$ (ipo ---ito)
-1	-	HX (acido ---idrico)	NaX (--- uro)

Sono anche molto comuni gli idracidi, acidi senza ossigeno, caratterizzati dal n° di ossidazione -1.

11.9. GRUPPO 18 (o VIIIA) – GAS NOBILI

TAVOLA PROPRIETÀ

Elemento	Conf. El.	Stati di ossidazione più comuni	Raggio Atomico (pm)	Punti di fusione (°C)
He	$1s^2 2s^2 p^5$	0	-	-272
Ne	$[\text{Ne}]3s^2 p^5$	0	-	-249
Ar	$[\text{Ar}]4s^2 p^5$	0	-	-190
Kr	$[\text{Kr}]5s^2 p^5$	0	110	-157
Xe	$[\text{Xe}]6s^2 p^5$	0	130	-112

La grande stabilità delle configurazioni elettroniche esterne $ns^2 np^6$, conferisce a questi elementi una grande inerzia chimica. I gas nobili (detti così perché non adusi a ‘mescolarsi’ con altri elementi) si trovano in natura sotto forma di gas monoatomici, incolori ed inodori. L’Ar (il ‘pigro’) è in ordine di abbondanza il terzo componente dell’atmosfera (0,93% in volume). Nelle rocce è sempre contenuta una piccola quantità di radon (le caratteristiche fisiche dell’elemento non sono riportate nella TAVOLA perché difficili da determinare a causa della radioattività) proveniente dalla decomposizione radioattiva di uranio. Il danno biologico, più che dalla intrinseca radioattività del radon, è provocato dai suoi prodotti di decomposizione Po e Bi, metalli pesanti anch’essi radioattivi che si depositano sugli alveoli polmonari e possono dar luogo a trasformazioni mutageniche (il radon è, dopo il fumo, la più importante causa di tumore polmonare). Il radon è abbondantemente rilasciato in concomitanza di smottamenti sismici che sottopongono la roccia a violente compressioni. Per questo motivo è stato da più parti proposto il monitoraggio del gas come indice di allerta di terremoti.

Si è a lungo insegnato che i gas nobili non reagiscono. In realtà fino al 1960 gli unici composti noti dei gas nobili erano i clatrati agglomerati molecolari solidi all’interno dei quali il gas nobile veniva intrappolato senza formare dei veri legami chimici. Esempi di queste strutture solide sono $\text{Xe}(\text{H}_2\text{O})_6$ $\text{Ar}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_3$. Nel 1962 Bartlett comunicava al mondo la nascita dei primi reali composti dello xenon oggi noti come composti ionici: $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$, e $\text{Xe}^+(\text{PtF}_6^-)$. Da allora i composti dei gas nobili sintetizzati sono diventati numerosi, non solo per lo xenon, ma anche per kripton e radon (la formazione di composti quali RnF_2 ed $\text{RnF}^+\text{TaF}_6^-$ è stata dimostrata nonostante l’isotopo più stabile del Rn abbia un $t_{1/2}$ di solo 4 giorni). Tra l’altro alcuni di questi composti possono essere preparati in condizioni molto blande. Per ottenere XeF_2 basta mescolare i gas Xe ed F_2 a temperatura ambiente. Se per nobiltà intendiamo, la caratteristica tendenza di alcuni atomi a non ‘mischiarsi’ (nel senso chimico di combinarsi) con altri, queste ‘facili’ reazioni, hanno fatto perdere agli elementi dell’VIII Gruppo ed in particolare allo Xeon (lo ‘straniero’) buona parte della loro presunta ‘nobiltà’!

11.10 METALLI DI TRANSIZIONE

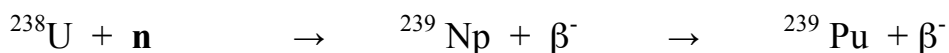
Sono i metalli dei Gruppi da 3 a 12 (denominati anche Gruppi B) che dividono nella Tabella i Gruppi *s* (1-2) dai Gruppi *p* (13-18). Allo stato elementare possiedono caratteristiche metalliche e sono dotati di notevole resistenza meccanica; inoltre l'aggiunta di tracce di specifici metalli di transizione può enormemente esaltare le qualità meccaniche di alcune leghe (§6.13). A causa del gran numero di elettroni esterni i metalli, hanno alte temperature di fusione, sempre più elevate passando dal Gruppo 3 al 12. Per lo stesso motivo sono ottimi conduttori termici ed elettrici, di particolare rilievo nel campo dei conduttori è l'impiego del rame insostituibile trasportatore di corrente con rapporto qualità/prezzo molto elevato. Una importante caratteristica dei metalli di transizione e di alcuni loro composti è quella di essere buoni catalizzatori omogenei ed eterogenei di numerosi fondamentali processi industriali, tecnologici (marmitte catalitiche), e biologici. I metalli di transizione, ed in particolare i loro ioni positivi, sono ottimi acidi Lewis (§10.6), possiedono come tali la proprietà di formare **complessi** che assumono importanti proprietà magnetiche ed ottiche (sono spesso intensamente colorati). I complessi, detti anche **composti di coordinazione**, sono caratterizzati dalla presenza di uno ione metallico centrale capace di organizzare i leganti circostanti in varie geometrie di coordinazione (App C). I complessi sono fondamentali costituenti delle metallo-proteine (App D.1) e di coenzimi devoluti allo svolgimento di delicatissime, insostituibili funzioni in numerosi processi biochimici ($\text{Fe}^{2+/3+}$ nell'emoglobina, Zn^{2+} nella anidrasi carbonica, $\text{Cu}^{+/2+}$ nella ossidasi e dismutasi). Sono almeno 5 i metalli (Fe, Zn, Cu, Co, Mn) della I serie di transizione che hanno svolto e svolgono ruoli fondamentali nei processi evolutivi prebiotici e biotici; oggi la Biochimica classifica questi metalli come elementi 'essenziali' (definizione di 'essenziale' = elementi presenti in tutti gli individui sani, in un preciso intervallo di concentrazione, la cui mancanza provoca riproducibili anomalie fisiologiche). Tra i metalli della II serie, il Mo possiede certamente un ruolo biochimico rilevante, fondamentale per il ciclo biologico dell'azoto. Probabilmente la quasi assoluta mancanza di note funzioni biochimiche per gli altri metalli di II e III serie di transizione è legata alla loro scarsa disponibilità all'interno del brodo primordiale da cui è nata la vita. E probabilmente non è un caso che l'unico utilizzato, il Mo, sia anche l'unico relativamente abbondante nelle acque marine (come lo era nelle acque primigenie). I metallo-complessi hanno conquistato un posto importante in farmaceutica ed in medicina. Basti ricordare l'impiego di CIS-Platino, come agente antitumorale e dei complessi di Au e Cu come antiartritici. Il rame possiede inoltre inaspettate doti antibatteriche che hanno trovato importanti applicazioni nell'industria dei condizionatori (l'uso di tubicini di rame evita la formazione di pericolose colonie batteriche) ed era noto sin dall'antichità che l'acqua mantiene più a lungo la potabilità in recipienti di ottone (lega di Cu e Zn). Tra le applicazioni tecnologiche sanitarie dei metalli di transizione non può essere dimenticata la singolare proprietà del Ti di non provocare azioni di rigetto quando è inserito all'interno del corpo umano; questo ha fatto del Ti il materiale di elezione per ogni genere di protesi.

11.11 LANTANIDI

Sono i 14 elementi che vanno dal $_{58}\text{Ce}$ al $_{71}\text{Lu}$ corrispondenti al riempimento di orbitali 4f con configurazioni elettroniche esterne $4f^n, 5d^0, 6s^2$ (con n da 1 a 14). La maggiore stabilità dei livelli semiriempiti comporta lo spostamento di elettroni dal livello d al livello f , così il Gd assume configurazione $4f^7 5d^1 6s^2$. Contrariamente alla tradizionale denominazione di ‘terre rare’ sono relativamente abbondanti nella crosta terrestre, principalmente come fosfati. Il Pm è quasi assente per via del suo corto $t_{1/2} = 2,6$ anni, si trova solo, in condizioni di cosiddetto ‘equilibrio secolare’, in qualche minerale dell’uranio del quale è uno dei prodotti di decadimento. Hanno una notevole analogia di comportamento chimico, mostrano tutti grande tendenza ad assumere il n.o.+3 (i composti con n.o. +4 sono forti ossidanti, mentre quelli con n.o.+2 sono forti riducenti). Come i metalli di transizione, formano composti di coordinazione nei quali il metallo (acido di Lewis) agisce da accettore di un doppietto da parte di leganti donatori. Il numero di coordinazione è elevato (8 o 9), i leganti preferiti sono quelli ‘hard’, in particolare H_2O o NO_3^- . I complessi assumono spesso colorazioni intense e sono (con pochissime eccezioni) paramagnetici per via dei numerosi e^- spaiati. Di particolare rilievo i complessi del Gd^{3+} ($4f^7$), fortemente paramagnetici per i $7e^-$ spaiati, proficuamente utilizzati come agenti di contrasto nella RM (risonanza magnetica) diagnostica.

11.12 ATTINIDI

Sono gli elementi dal $_{90}\text{Th}$ al $_{103}\text{Lr}$ corrispondenti al riempimento di orbitali 5f con configurazioni elettroniche esterne $5f^n 6d^0 7s^2$ (con n da 1 a 14). I soli presenti in natura sono ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U e ^{244}Pu . Gli altri sono stati preparati per bombardamento neutronico di uranio esaurito (impoverito di ^{235}U):



Dalla reazione si recupera il Pu che, essendo fissile, ha grandi potenzialità applicative. L’ulteriore bombardamento neutronico produce elementi con NA maggiore.

L’elemento che indubbiamente presenta il maggiore interesse tecnologico è l’ ^{235}U per la sua peculiare capacità di subire reazioni di fissione altamente energetiche (§ 13.6). Dal punto di vista chimico gli Attinidi hanno comportamento abbastanza simile ai Lantanidi; i primi elementi della serie presentano spesso n.o. +3, tuttavia la minore separazione tra i livelli $7s$ e $5f$, consente agli elementi con più di $4e^-$ nel livello f la possibilità di perdere un maggior n° di e^- approdando a n.o. più alti (4, 5, o 6).

CAPITOLO 12

ELETTROCHIMICA

12.1 REAZIONI CON PASSAGGIO DI ELETTRONI

L'elettrochimica è una branca della Termodinamica che studia i processi di trasformazione di energia chimica in energia elettrica e, viceversa, di energia elettrica in energia chimica. Le celle galvaniche (o pile), sono dispositivi utilizzati per trasformare energia chimica in energia elettrica; le celle voltaiche (elettrolitiche) sono adibite alla trasformazione di energia elettrica in energia chimica.

Le reazioni chimiche di ossido-riduzione comportano trasferimento di elettroni (§10.14). Ogni atomo ha una sua precisa affinità per l'elettrone determinata da: i) configurazione elettronica, ii) atomi legati e tipologie di legami; iii) carica elettrica effettiva dell'atomo. In termini energetici l'alta affinità per l'elettrone da parte di un atomo si traduce nella sua disponibilità ad ospitare elettroni in orbitali di basso livello energetico. Il flusso di elettroni verso questi orbitali è alla base dei processi di ossido-riduzione spontanei. Se le specie chimiche sono in soluzione, tale flusso avviene mediante una serie di atti elementari che comportano trasferimenti disordinati di carica tra centri atomici distribuiti nello spazio in modo assolutamente casuale. Il guadagno di energia elettronica che accompagna il trasferimento di elettroni negli orbitali più stabili, viene così trasformato in energia termica. Se i reagenti attori del processo redox vengono tenuti in scomparti fisicamente separati, ma provvisti di adeguati e specifici collegamenti elettrici, il flusso di carica può essere interamente organizzato lungo la direzione del conduttore che collega i due scomparti. Dispositivi di questo genere consentono di convertire energia chimica in energia elettrica (ovvero in corrente elettrica). La trasformazione di energia chimica in elettrica e successivamente meccanica è un tema di grande attualità. Per molti anni, la produzione di energia meccanica è stata essenzialmente affidata ai motori a combustione interna caratterizzati da scarso rendimento e produzione di grandi quantità di inquinanti particolati e gassosi. L'inconveniente di base di queste macchine è che esse richiedono la trasformazione preliminare di energia chimica in energia termica e quindi l'impiego dell'energia termica per la produzione di energia meccanica. Il passaggio intermedio ad una energia disordinata, quale appunto quella termica, causa rese energetiche che raggiungono al massimo il 25-30%. Una macchina in grado di trasformare l'energia chimica in elettrica, utilizzando *'in situ'* questa energia per alimentare un motore elettrico, potrebbe realizzare rese due o tre volte più alte. È appunto quello che si cerca di realizzare nei moderni motori elettrici alimentati da pile a combustione interna. Storicamente la tecnologia dei motori a combustione e a scoppio ha preceduto quella dei motori elettrici a causa della incapacità tecnica di realizzare motori elettrici in grado di operare con efficienza vicina ai valori teorici massimi. Inoltre la larga disponibilità di petrolio ha per lungo tempo determinato una scarsa attenzione per le metodologie alternative di produzione dell'energia. Oggi le ridotte scorte petrolifere, il continuo aumento di domanda energetica alimentata specialmente dai paesi in via di sviluppo ed, infine, la necessità di tenere sotto controllo l'inquinamento prodotto dalla combustione del petrolio, impongono l'avvento di nuove tecnologie che permettano da un lato un più razionale utilizzo delle risorse tradizionali, dall'altro un massiccio approvvigionamento a fonti di energia *'rinnovabile'*. Il grande sviluppo di

auto alimentate da pile a combustione interna (**celle a combustibile**) che producono ‘in situ’ l’energia elettrica di alimentazione dalla combustione dell’idrogeno, testimoniano questo sforzo.

12.2 CONDUCTIBILITA' DELLE SOLUZIONI

I conduttori di I specie sono metalli, nei quali, il trasporto della carica elettrica è affidato agli elettroni di non legame (§6.14). I conduttori di II specie, sono invece soluzioni di elettroliti, nelle quali il passaggio di corrente è assicurato da ioni (la cui carica può essere sia positiva che negativa) che migrano verso elettrodi di segno opposto. Per tutti i tipi di conduttore vale la **legge di Ohm** secondo la quale *l'intensità di corrente è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale (ddp) tra gli elettrodi:*

$$V = i \cdot R \quad (12.2.1)$$

Nel sistema SI l'intensità di corrente si misura in Ampere (A, §1.2), la *ddp* in Volt (V), e la resistenza in Ohm (Ω). La resistenza R di un conduttore è direttamente proporzionale alla lunghezza ed inversamente proporzionale alla sezione

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s} \quad (12.2.2)$$

La costante di proporzionalità ρ viene denominata **resistenza specifica** o **resistività**, è caratteristica di ogni singolo materiale ed assume le dimensioni di $\Omega \cdot \text{cm}$ ricavabili dalla (12.2.2) (si noti che questa non è una unità di misura SI poiché si adottano i *cm* e non i *m* per le lunghezze). Invece che alla resistenza si può fare riferimento alla conducibilità C pari al reciproco della resistenza ($C = 1/R$). Analogamente a quanto avviene per la resistenza si definisce una **conducibilità specifica** ($\chi = 1/\rho$), come costante di proporzionalità tra C e $\frac{s}{l}$:

$$C = \chi \cdot \frac{s}{l} \quad (12.2.3)$$

Per i conduttori di seconda specie la conducibilità specifica è la conducibilità di una soluzione elettrolitica, misurata tra due elettrodi paralleli di un cm^2 di superficie e distanziati di un cm. Quindi le dimensioni di χ sono $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (noto anche come S/cm, Siemens su centimetro). Per queste soluzioni, esiste una ovvia proporzionalità tra conducibilità e concentrazione degli elettroliti. Una grandezza di grande interesse è la **conducibilità equivalente** (Λ_v). Essa è il prodotto della conducibilità specifica per il volume (in cm^3) nel quale è disciolto 1 equivalente di elettrolita. Tale volume viene definito **volume equivalente** (V_E) o anche, per elettroliti monovalenti (NaCl, KBr,

HCl, etc.) **volume molare** (V_m), espresso comunemente in cm^3 . La Λ_v di una soluzione è pari alla conducibilità specifica, χ , per il volume equivalente in cm^3 :

$$\Lambda_v = \chi \cdot V_e = \chi \cdot 1000 \text{ cm}^3/\text{M}(\text{molarità}) \quad (12.2.4)$$

Quindi per una soluzione di HCl 0,1 M, il volume equivalente V_e (uguale a V_m) è di 10 litri, corrispondente a 10000 cm^3 $\Lambda_v = \chi \cdot 10.000$, per una 0,5M $V_m = V_e = 2000 \text{ cm}^3$ e $\Lambda_v = \chi \cdot 10000$. I diagrammi di Fig 2.12.1 riportano la dipendenza di Λ_v dalla concentrazione di vari elettroliti

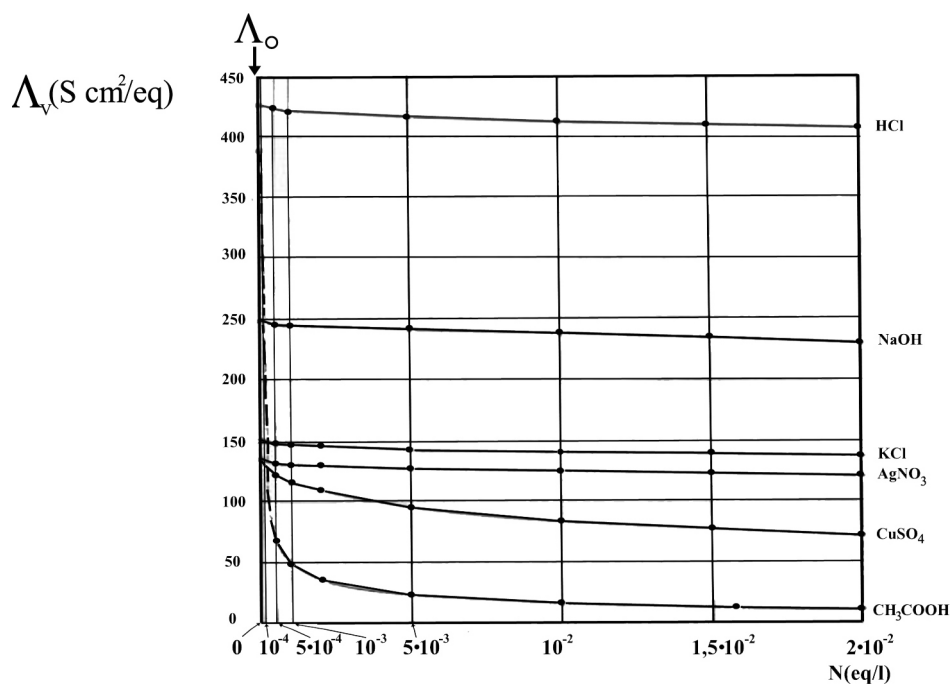


Figura 12.2.1 Diagramma delle conducibilità equivalenti a diverse concentrazioni; l'estrapolazione delle curve a 0 corrisponde alla conducibilità equivalente limite.

La conducibilità delle soluzioni elettrolitiche può essere vista come la sommatoria dei contributi dei singoli ioni. Se i movimenti di cationi ed anioni fossero del tutto indipendenti, se cioè essi non manifestassero mutue attrazioni in soluzione, le conducibilità equivalenti di elettroliti forti sarebbero indipendenti dalla concentrazione. Infatti, la diluizione della soluzione, riduce la conducibilità specifica, ma incrementa proporzionalmente il volume equivalente (12.2.4). Sperimentalmente si riscontra per gli elettroliti forti, una dipendenza approssimativamente lineare con pendenza negativa di Λ_v dalla radice quadrata della concentrazione (Fig. 12.2.2). Essa è attribuibile ad interazioni attrattive tra ioni di segno opposto, trascurabili in soluzioni diluite, ma importanti in soluzioni concentrate dove la minore distanza media cui sono costretti gli ioni incrementa i legami elettrostatici ostacolando il flusso degli ioni.

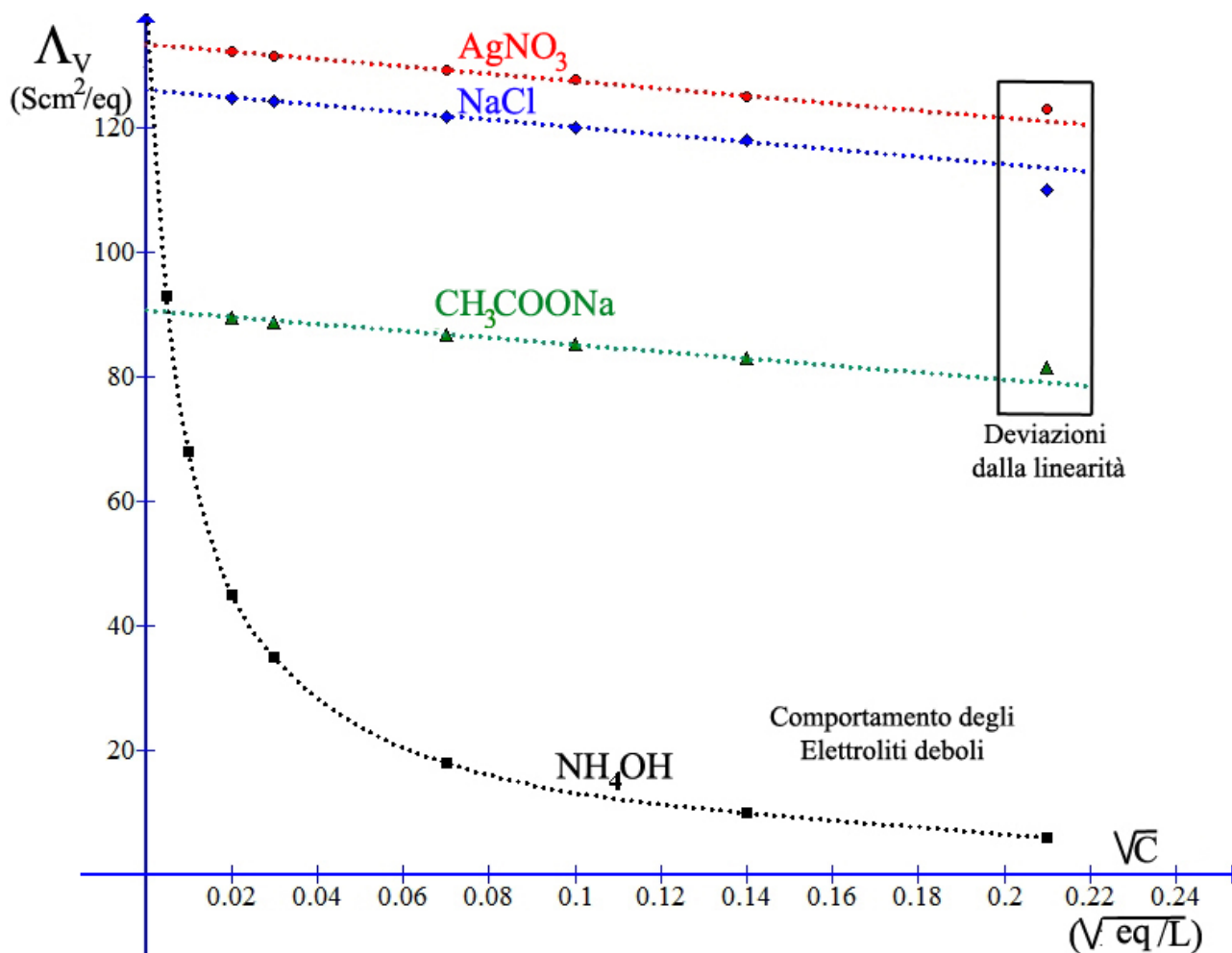


Figura 12.2.2 Conducibilità equivalenti di alcuni elettroliti rispetto alla \sqrt{C} ; l'extrapolazione delle curve a concentrazione 0 corrisponde alla conducibilità equivalente limite, Λ_0 .

L'extrapolazione grafica di Λ_v per valori di concentrazione pari a zero (intercetta della curva sull'asse delle ordinate), consente di ottenere la cosiddetta **conducibilità equivalente limite** (Λ_0), cioè la conducibilità equivalente a diluizione infinita (concentrazione zero). Essendo gli ioni a diluizione infinita non influenzati dalle mutue interazioni, per ogni sale si possono distinguere i contributi cationici ed anionici alla Λ_0 ; per NaCl ad esempio si può scrivere

$$\Lambda_{0NaCl} = \lambda_{0Na^+} + \lambda_{0Cl^-} \quad (12.2.5)$$

L'equazione (12.2.5) può essere considerata l'espressione matematica della *legge di Kohlraush sulla migrazione indipendente degli ioni*. Ogni ione, in assenza di interazioni elettrostatiche con ioni vicini di segno opposto che ne rallentino il movimento, dà un contributo costante alla conducibilità dell'elettrolita in soluzione. Tale contributo, esplicitato dal valore della sua conducibilità a diluizione infinita Λ_0 dipende solo dalle caratteristiche chimico-fisiche dello ione.

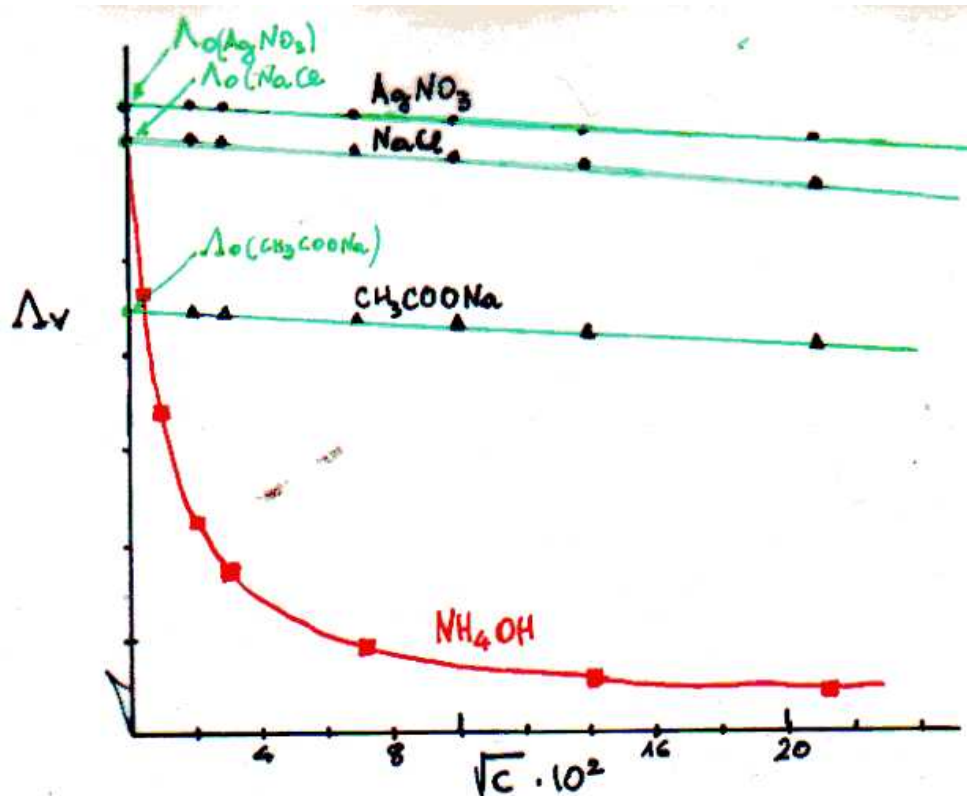
Misurando dunque la Λ_0 di un gran numero di elettroliti, ed assumendo sempre valida la proprietà additiva espressa dalla (12.2.5), sono state stimate le conducibilità equivalenti limite di numerosi cationi ed anioni; queste sono una misura precisa della mobilità ionica in acqua (generalmente ioni piccoli sono più mobili di quelli grandi ammesso che non siano eccessivamente solvatati).

Tabella 12.2.1 Conducibilità equivalenti limite calcolate per alcuni ioni comuni.

Cationi	H_3O^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ag^+	Mg^{2+}	Mn^{2+}
$\lambda_{0+}(\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{eq})$	350	73,5	50,1	73,5	61,9	53,1	53,1
Anioni	OH^-	F^-	Cl^-	PO_4^{3-}	CH_3COO^-	CO_3^{2-}	ClO_4^-
$\lambda_{0-}(\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{eq})$	198,6	55,4	76,3	80	40,9	69,3	67,3

I dati riportati nelle tabelle mostrano che le λ_0 di ioni idronio ed idrossido sono significativamente più alte di quelle degli altri ioni. Nel caso di elettroliti deboli, la Λ_v , mostra una dipendenza dalla concentrazione molto più marcata: questo è interpretabile sulla base dell'equilibrio di dissociazione dell'elettrolita debole (vedi Fig 12.2.1). All'aumentare della diluizione, cresce il grado di dissociazione dell'elettrolita debole che tende ad essere totalmente dissociato a diluizione infinita ove il suo comportamento è identico a quello degli elettroliti forti. Data la forte dipendenza dalla concentrazione, per gli elettroliti deboli, l'estrapolazione dei dati a diluizione infinita è imprecisa (vedi tratto tratteggiato per l'acido acetico in Fig 12.2.1); rimane possibile però, ricavare i valori della Λ_0 dai contributi dei singoli elettroliti ricavati dai dati di elettroliti forti con ioni comuni. Per l'acido acetico si ha $\Lambda_{0(\text{CH}_3\text{COOH})} = \Lambda_{0(\text{H}_3\text{O}^+)} + \Lambda_{0(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, e quest'ultimo valore può essere calcolato come somma e differenza delle conducibilità equivalenti limite dei tre elettroliti forti HCl, CH_3COONa ed NaCl:

$$\begin{aligned}\Lambda_{0(\text{CH}_3\text{COOH})} &= \Lambda_{0(\text{HCl})} + \Lambda_{0(\text{CH}_3\text{COONa})} - \Lambda_{0(\text{NaCl})} = \\ &= \lambda_{0(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{0(\text{Cl}^-)} + \lambda_{0(\text{CH}_3\text{COO}^-)} + \lambda_{0(\text{Na}^+)} - \lambda_{0(\text{Na}^+)} - \lambda_{0(\text{Cl}^-)} = \lambda_{0(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{0(\text{CH}_3\text{COO}^-)}\end{aligned}$$



LEGGE DI KOLRAUSH SULLA MIGRAZIONE INDIPENDENTE
 OGNI IONE, IN ASSENZA DI INTERAZIONI CON IONI VICINI
 CHE NE RALLENTINO IL MOVIMENTO, DA' ALLA CONDUCEBILITÀ
 UN CONTRIBUTO COSTANTE CHE DIPENDE SOLTANTO DALLE
 CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DELLO IONE

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = \Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}$$

$$\Lambda_0(\text{AB}) = \Lambda_{\text{A}^+} + \Lambda_{\text{B}^-}$$

CATIONI	Λ_+	ANIONI	Λ_-
H_3O^+	350	OH^-	199
NH_4^+	73.5	F^-	55
K^+	73.5	Cl^-	76
Na^+	50.1	PO_4^{3-}	80
Ag^+	61.9	CH_3COO^-	41
Mg^{2+}	53.1	CO_3^{2-}	69
Mn^{2+}	53.1	ClO_4^-	67

12.3 CELLE ELETTROLITICHE

La corrente elettrica è un flusso di cariche elettriche negative; nei metalli la conduzione è affidata agli elettroni (conduttori di I specie). I solidi metallici sono descritti come reticoli di ioni positivi fissi (i nuclei) immersi in una nube di elettroni. In modo più rigoroso, la *MOT* (§6.12 e 6.14) definisce questa nube come elettroni in *OM* molto delocalizzati di livello energetico molto simile (banda di conduzione). A questi elettroni compete la speciale mobilità che conferisce al metallo le peculiari proprietà fisiche una delle quali è appunto la conducibilità. Nelle soluzioni (conduttori di II specie), la conduzione è affidata a specie cariche (gli ioni). Le celle elettrolitiche sono contenitori atti ad ospitare una soluzione acquosa di elettrolita (o di sale fuso) nella quale sono immersi due elettrodi di materiale inerte (chimicamente non reattivi nei confronti delle sostanze presenti in soluzione) alimentati da una *fem* che assicura la *ddp* tra gli elettrodi. Il campo elettrico generato dalla *ddp*, spinge gli ioni a migrare: i cationi, positivi, si dirigono verso l'elettrodo a potenziale più negativo (catodo); gli anioni, negativi, verso l'elettrodo a potenziale più positivo (anodo). Cationi e anioni sono i trasportatori di carica elettrica all'interno della cella. La conducibilità della soluzione è proporzionale alla quantità di carica portata dai "trasportatori", e quindi alla concentrazione di elettrolita (Fig 12.3.1).

Le cariche degli ioni si accumulerebbero in prossimità degli elettrodi (fino a bloccare il processo) se nella interfase elettrodo-soluzione non avvenissero fenomeni di ossido-riduzione, dovuti a scambio di elettroni tra elettrodi e specie chimiche presenti all'interfase. In altre parole il catodo agisce durante l'elettrolisi come una "pompa" erogatrice di elettroni che vengono ricevuti da particolari specie chimiche nelle vicinanze dell'elettrodo (ossidanti). Similmente l'anodo agisce come una "pompa" aspirante di elettroni eventualmente prelevabili, nelle vicinanze, da sostanze disposte a cedere elettroni (riducenti). Dal punto di vista chimico l'anodo si comporta in modo analogo ad un ossidante, mentre il catodo si comporta come un riducente.

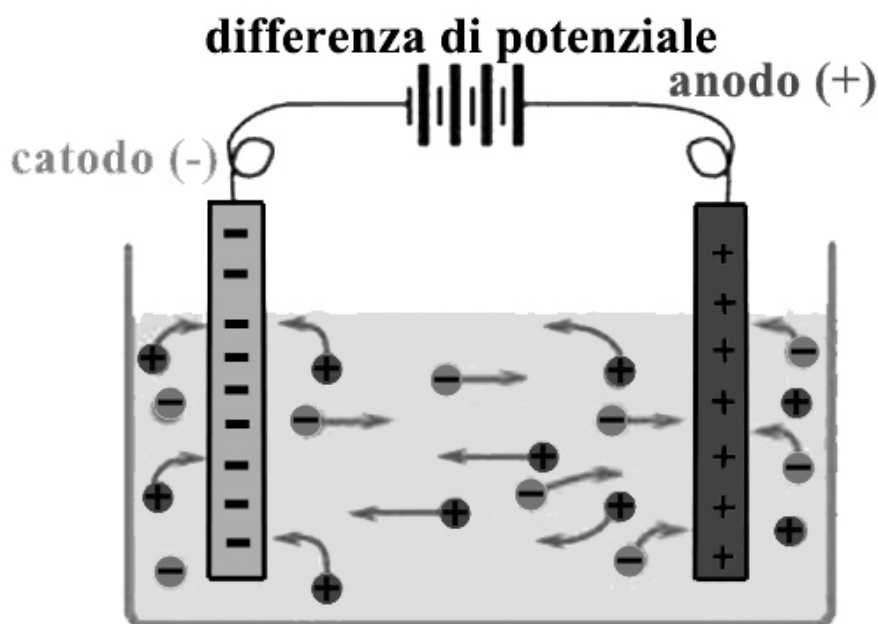
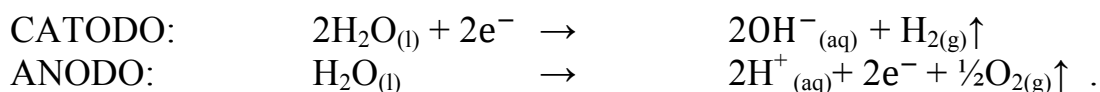
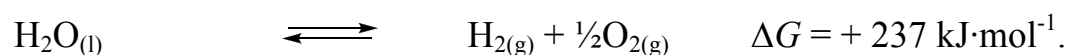


Fig 12.3.1 Passaggio di corrente (cariche) attraverso un conduttore di seconda specie.

È necessario tener presente che mentre sono solo le specie cariche (gli ioni) i trasportatori di corrente, anche specie neutre, che al trasporto non danno alcun contributo, possono prendere parte al processo di ossido-riduzione. In altri termini il processo di trasporto e il processo di scarica di elettroni, risultano del tutto indipendenti e spesso si verifica che alcuni ioni fungano da trasportatori senza poi prendere parte ai processi di ossido-riduzione. Un esempio di questo fenomeno è fornito da soluzioni acquose di Na_2SO_4 sottoposte a elettrolisi. Gli ioni Na^+ (cationi) ed SO_4^{2-} (anioni) migreranno rispettivamente verso catodo ed anodo, contribuendo, ciascuno per la propria parte al passaggio della corrente attraverso la soluzione. Agli elettrodi il processo di ossidazione e di riduzione non avviene a carico dei trasportatori notoriamente poco inclini ad accettare (Na^+) ed a cedere elettroni (SO_4^{2-}). I processi di ossido-riduzione avvengono quindi a carico di molecole di solvente:

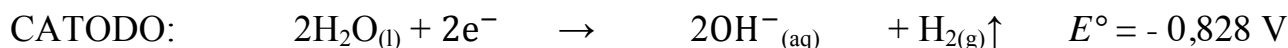


Sommando processo anodico e processo catodico la reazione globale è quella di scissione dell'acqua negli elementi che la compongono



La decomposizione dell'acqua negli elementi costituenti è una reazione non spontanea la quale può aver luogo grazie all'apporto di energia elettrica fornita dalla sorgente di corrente elettrica continua. Il processo descritto può essere proficuamente

utilizzato per produrre H_2 ed O_2 , con un vantaggio evidente rispetto alla elettrolisi dell'acqua distillata. Infatti, pur essendo identici i prodotti delle due reazioni elettrolitiche, la elettrolisi dell'acqua distillata comporta una grande dispersione di energia elettrica per via della bassa conducibilità dell'acqua priva di ioni. In conclusione il processo di scarica coinvolge: a) al catodo la specie che ha il maggior potere riducente (potenziale di riduzione più alto), b) all'anodo la specie che il maggior potere ossidante (potenziale di riduzione più basso). I metalli alcalini sono abbondantemente presenti in natura sotto forma di sali in soluzione acquosa (ad es. il sodio, sotto forma di Na^+ , è un importante costituente dell'acqua di mare). L'ottenimento dell'elemento per via elettrolitica da queste soluzioni è problematico: in soluzione acquosa, la molecola H_2O ha una maggiore tendenza a ridursi (più basso potenziale) dello ione metallico. Per realizzare la riduzione catodica di un catione alcalino o alcalino-terroso è necessario quindi eliminare l'acqua, agire cioè sul sale separato dalla soluzione. Questa procedura richiede la fusione del sale all'interno della cella per conferire agli ioni la mobilità necessaria per il trasporto della corrente. In Tab. 12.6.1 sono riportati i potenziali redox standard di una serie di coppie coniugate riducente-ossidante, che sono un sicuro indice delle proprietà redox della coppia. Per convenzione i potenziali sono riferiti alle riduzioni di ossidanti, per cui i valori più negativi competono agli ossidanti più deboli, i più positivi ai più forti. Le reazioni inverse comportano l'ossidazione del riducente, per cui ai riducenti (colonna di destra) più forti corrispondono i potenziali più negativi, ai più deboli i più positivi. Valori fondamentali della tabella sono quelli dell'acqua, comune solvente delle reazioni di elettrolisi, e dell'idrogeno. Per l'acqua le reazioni di riduzione catodica e di ossidazione anodica hanno luogo secondo il seguente schema:



I potenziali ci permettono di prevedere che al catodo l' H_2O si ridurrà in modo preferenziale rispetto a tutti gli ossidanti con potenziali standard minori di $-0,828 \text{ V}$, mentre all'anodo si ossiderà preferenzialmente rispetto a tutti gli ossidanti con potenziali standard maggiori di $+1,23 \text{ V}$. Un altro potenziale di grande rilievo è quello della coppia: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, $E^\circ = 0,000$; zero convenzionale della nostra scala. *In accordo con questo valore possono essere ossidati in soluzione di H^+ 1M (con svolgimento di H_2) tutti i metalli con potenziali negativi, mentre quelli con potenziali positivi (come i metalli nobili) non sono attaccati dagli acidi.* La regola generale è che per ridurre una specie al catodo bisogna applicare un potenziale di riduzione di segno opposto e di valore assoluto più alto del relativo potenziale di riduzione, all'anodo un potenziale di ossidazione di segno opposto e di valore assoluto più alto della specie da ossidare. Alcuni gas ed in particolare H_2 ed O_2 , hanno la caratteristica di essere ridotti o ossidati a potenziali maggiori di quanto prevedibile dai potenziali standard. Ad esempio all'anodo l'ossidazione di Cl^- , al catodo la riduzione di Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} prevalgono rispettivamente sulla ossidazione e

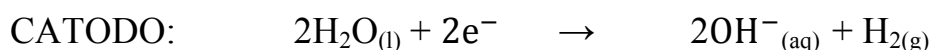
sulla riduzione dell'acqua. Il fenomeno, noto come **sovratensione**, trae la sua origine da ragioni cinetiche. Le ossidoriduzioni elettrochimiche producono in prima istanza atomi di H ed O 'nascenti'; la loro lenta ricombinazione in molecole biatomiche, causa un locale accumulo che blocca, o quantomeno rallenta molto, l'ulteriore decorso delle reazioni. Prevalgono in queste condizioni agli elettrodi reazioni redox termodinamicamente sfavorite, ma cineticamente più veloci. L'utilizzo come elettrodi di metalli quali Pt o Pd, ottimi catalizzatori delle reazioni che coinvolgono idrogeno ed ossigeno, può grandemente accelerare la aggregazione degli atomi in H₂ ed O₂ e, di conseguenza, ridurre fino a scomparsa il fenomeno della sovratensione.

Raffinazione elettrolitica del rame

La raffinazione del Cu può essere facilmente realizzata in apposite celle elettrolitiche a 'potenziale controllato' nelle quali, come anodo, viene utilizzato Cu grezzo, mentre il catodo è costituito da Cu molto puro. Imponendo all'anodo un potenziale di ossidazione di poco superiore a quello necessario ad ossidare il Cu, insieme al rame tutti i metalli a potenziale standard minore di 0,33 V, vengono ossidati e passano in soluzione come ioni. I metalli con potenziali maggiori di 0,34 V non vengono ossidati e vanno lentamente a depositarsi nel corso dell'elettrolisi come 'fanghi anodici' preziosi sottoprodotti del processo (Ag, Au e Pt). Al catodo viene imposto un potenziale sufficiente a depositare il Cu²⁺, ma nessun altro degli ioni metallici passati in soluzione. Su di esso si deposita rame di grande purezza. La medesima tecnica può essere utilizzata per depositare una sottile patina di un metallo nobile (Ag o Au) su uno meno nobile da rivestire. Il metallo nobile (non importa se impuro) viene utilizzato come anodo e il metallo da ricoprire come catodo. Dopo aver sciolto il metallo nobile per ossidazione anodica, esso può essere selettivamente ridotto sul metallo-catodo operandone la placcatura.

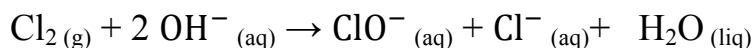
Elettrolisi di NaCl

L'elettrolisi di soluzioni di NaCl è un processo largamente utilizzato su scala industriale. Le reazioni redox possono essere così schematizzate:



Su scala industriale il processo viene realizzato secondo due differenti modalità. La prima prevede l'uso di un diaframma atto a separare scomparto anodico da scomparto catodico. In queste condizioni l'elettrolisi libera al catodo H₂ gassosa ed in soluzione NaOH. All'anodo, per via della sovratensione dell'ossigeno, si svolge Cl₂ gassoso. In alternativa l'elettrolisi senza il diaframma consente agli ioni OH⁻ prodotti al catodo di diffondere in tutta la cella rendendo basico anche lo scomparto anodico. In

tale ambiente il Cl_2 liberato al catodo subisce la ben nota reazione di dismutazione in accordo al seguente schema:



Così condotta l'elettrolisi produce dunque H_2 gassoso ed una soluzione basica di NaClO , ipoclorito sodico (la comune 'liscia').

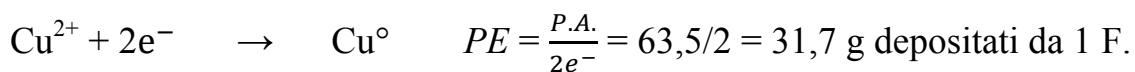
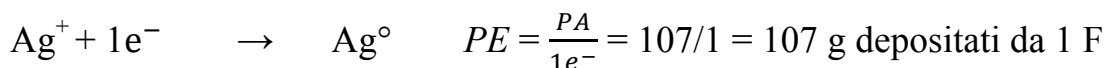
Faraday stabilì relazioni quantitative tra quantità di corrente che attraversa le celle e prodotti delle reazioni redox:

- 1) il peso delle sostanze liberate o depositate agli elettrodi è direttamente proporzionale alla quantità di corrente che attraversa la cella;**
- 2) i pesi di sostanze diverse prodotte da una medesima quantità di corrente sono proporzionali ai rispettivi pesi equivalenti delle sostanze.**

La quantità di carica capace di depositare un equivalente di sostanza è 1 F (**Faraday**). Tale carica corrisponde a quella di un numero di elettroni pari al numero di Avogadro.

$1 \text{ F} = 1,8 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 96487 \text{ C}$ ($1,8 \cdot 10^{-19}$ coulomb è la carica di un elettrone, $6,022 \cdot 10^{23}$ il n° di Avogadro N_A).

Nel processo catodico, ad esempio, la carica di 1F deposita un equivalente di sostanza ridotta, cioè una quantità di sostanza pari al peso atomico dell'elemento diviso il numero di elettroni coinvolti nella reazione di riduzione:



12.5 CELLE GALVANICHE (PILE)

Quando un metallo viene introdotto in una soluzione contenente un suo sale, tra metallo e soluzione ha luogo uno scambio che, a seconda delle concentrazioni dello ione metallico in soluzione e della natura del metallo stesso, può portare alcuni ioni ad abbandonare il reticolo metallico (che si carica negativamente) oppure alcuni ioni metallici possono dalla soluzione depositarsi sul reticolo cristallino (che si carica positivamente). In entrambi i casi tra elettrodo e soluzione si crea una differenza di potenziale che si oppone ad ulteriore trasferimento degli ioni. Ogni metallo immerso nella soluzione di un suo sale avrà un potenziale elettrico che sarà funzione del tipo di metallo e della concentrazione dello ione metallico in soluzione. Il valore assoluto della *ddp* metallo/soluzione, non può essere direttamente misurato, mentre possono essere determinate le *ddp* tra due diversi metalli immersi in soluzioni dei propri sali. Se colleghiamo opportunamente i due metalli, la *ddp* determinerà un flusso di elettroni dall'elettrodo a potenziale più negativo verso quello più positivo. Su questo principio funzionano le pile o celle elettrochimiche che sono apparecchiature atte a trasformare in energia elettrica la variazione di energia chimica di una reazione di ossido-riduzione. Uno dei primi esempi di pila è costituito dalla pila Daniell il cui modello è rappresentato in Fig 12.5.1.

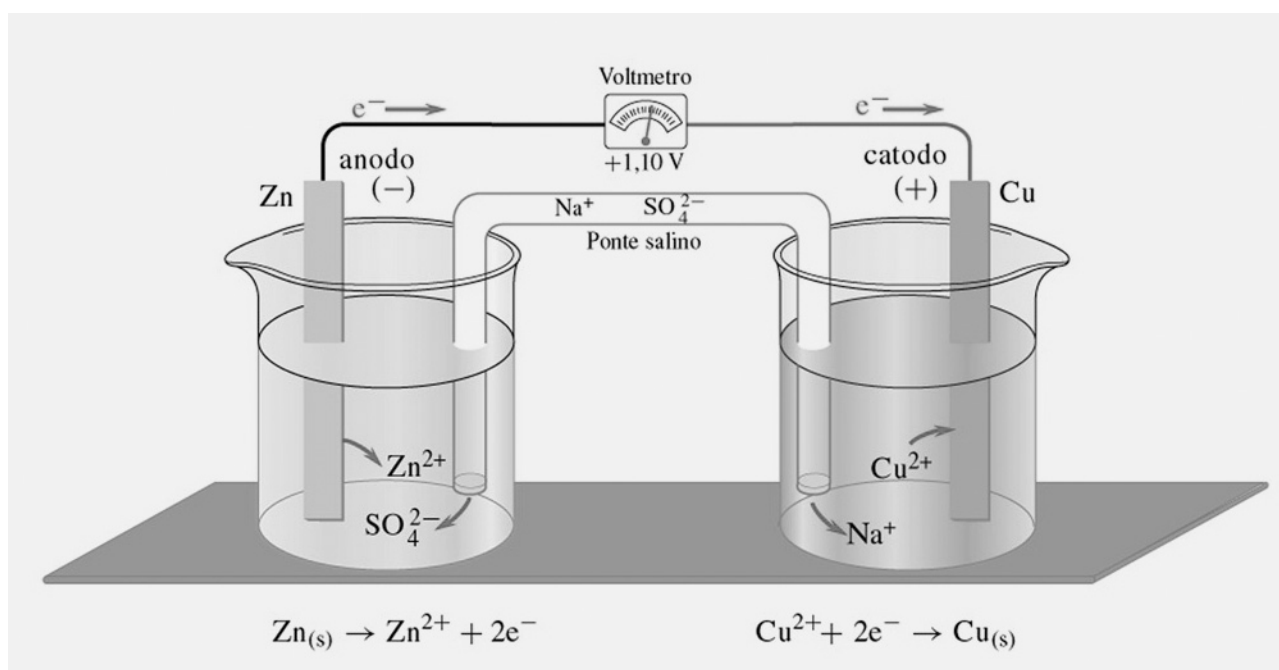


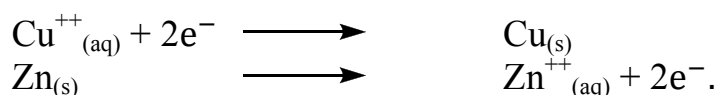
Fig 12.5.1 Schema delle celle collegati da ponte salino e degli elettrodi comunicanti presenti nella pila Daniell.

Le barre metalliche vengono chiamate elettrodi della pila; l'elettrodo presso il quale avviene la reazione di riduzione si definisce **catodo**, mentre quello presso il quale avviene l'ossidazione si definisce **anodo**. La disposizione degli elettrodi della pila

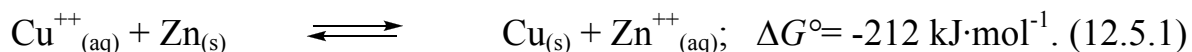
viene schematicamente rappresentata mediante il cosiddetto diagramma di cella, per la pila Daniell



L'elettrodo di rame tende ad assumere potenziali più positivi dell'elettrodo di zinco. Sicché, quando sono collegati da un conduttore, gli elettroni fluiscono dallo zinco (anodo) verso il rame (catodo). Il flusso di elettroni annulla la carica positiva dell'elettrodo di Cu e consente nuovi ioni Cu^{++} di depositarsi su di esso. Dall'altra parte (anodo di Zn) gli elettroni che fluiscono verso il catodo tendono a ridurre la carica negativa accumulata dopo la liberazione degli ioni Zn^{2+} e consentono ad altri ioni metallici di passare in soluzione lasciando, sul reticolo metallico, nuovi elettroni che vanno ad alimentare il flusso di corrente continua. Al catodo ed all'anodo avvengono le seguenti reazioni:



Durante il processo sul catodo si deposita rame mentre l'anodo di zinco viene corrosato (si consuma). Si noti la funzione fondamentale del ponte salino che collega le due soluzioni e consente di preservare l'elettroneutralità delle soluzioni grazie al flusso di anioni dallo scomparto catodico a quello anodico. Queste reazioni coinvolgono due coppie (§10.14) e nel caso della pila Daniell le due coppie sono rispettivamente $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{Cu(s)}/\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ per cui la reazione complessiva è:



Se noi mescolassimo Cu^{++} e Zn la reazione di ossido-riduzione avrebbe luogo attraverso una miriade di processi elementari di trasferimento di elettroni dallo Zn al Cu^{++} , ognuno caratterizzato da una propria direzione e verso (trasferimento elettronico incoerente). L'energia chimica del processo verrebbe in tal caso trasformata in calore $\Delta H^\circ \approx \Delta G^\circ = -212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il valore fortemente negativo del ΔG° indica che l'equilibrio è fortemente spostato verso i prodotti. La pila è assemblata in modo che le due complementari reazioni di ossidazione e di riduzione avvengano in scomparti separati, ma elettricamente collegati. La *ddp* obbliga gli elettroni a fluire dallo scomparto anodico al catodico lungo un cavo elettrico di collegamento. Il flusso degli elettroni dalla specie riducente Zn, alla ossidante Cu^{++} , viene così canalizzato lungo una precisa direzione e verso (trasferimento elettronico coerente). Questo consente di trasformare il ΔG della reazione in lavoro elettrico piuttosto che in calore come nel caso del mescolamento dei reagenti. Tale lavoro è uguale al prodotto della quantità di carica elettrica trasferita (nF) per la *ddp* tra i due elettrodi che, a circuito aperto, è uguale alla forza elettromotrice ($fem = \Delta E$) della pila.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad (12.5.2)$$

Nella (12.5.2), n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di ossido-riduzione, F è il Faraday, una quantità di carica equivalente ad una mole di elettroni (§ 12.4), per cui nF rappresenta la carica globale trasferita quando una mole di ossidante reagisce con una mole di riducente, ΔE e ΔG sono rispettivamente la *fem* della pila e la variazione di energia libera della reazione redox. Essendo $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ (A.5.5), con Q quoziente di reazione pari per la (12.5.1) a $\frac{[Zn^{2+}][Cu]}{[Cu^{2+}][Zn]}$ la A.5.5 diventa:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Zn^{2+}][Cu]}{[Cu^{2+}][Zn]} \quad (12.5.3)$$

Sostituendo a $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ e a $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$ (12.5.2) e cambiando di segno :

$$nF\Delta E = nF\Delta E^\circ - RT \cdot \ln \frac{[Zn^{2+}][Cu]}{[Cu^{2+}][Zn]} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ + (RT/nF) \cdot \ln \frac{[Cu^{2+}][Zn]}{[Zn^{2+}][Cu]} \quad (12.5.4)$$

Le concentrazioni (a rigore si dovrebbe parlare di “attività”) di Zn metallico e Cu metallico sono ovviamente costanti e vengono convenzionalmente considerate unitarie per cui la (12.5.4) può essere scritta come:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + (RT/2F) \cdot \ln [Cu^{++}]/[Zn^{++}]; \text{ ovvero}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (RT/2F) \cdot \ln [Zn^{++}]/[Cu^{++}]. \quad (12.5.5)$$

La (12.5.5) costituisce l'**equazione di Nernst** riferita alle coppie redox Zn(s)/Zn²⁺(aq) e Cu(s)/Cu²⁺(aq) ed alla reazione redox (12.5.1). L'equazione di Nernst per una generica reazione redox può essere scritta come:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (RT/nF) \cdot \ln \frac{[Ox1][Rid2]}{[Ox2][Rid1]} = \Delta E^\circ - (RT/nF) \cdot \ln Q; \quad (12.5.6)$$

ove $Q = \frac{[Ox1][Rid2]}{[Ox2][Rid1]}$ rappresenta il quoziente di reazione della reazione redox, vale a dire un'espressione formalmente identica a quella che esprime la costante di equilibrio K , ma con valore diverso dalla costante perchè le concentrazioni delle specie impegnate nella reazione redox sono, in linea di principio, diverse da quelle d'equilibrio (vedi §A.5 in particolare equazione A.5.6). ΔE° rappresenta la *fem* di pile ad attività standard di ossidante e riducente; nel caso della pila di Daniell, a circuito aperto, la ΔE° corrisponde alla *ddp* a 298 K tra elettrodo di Zn ed elettrodo di Cu ciascuno immerso in soluzioni contenenti lo ione metallico a concentrazioni (“attività”) unitarie. Sostituendo i valori numerici di R , T ed F e trasformando i

logaritmi naturali in decimali, l'equazione di Nernst a 25 °C (298 K), essendo $2.3 \cdot R \cdot T / F = 0.059$, diventa:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (0,059/n) \log Q \quad (12.5.7)$$

Mediante l'equazione di Nernst possono essere calcolate le *fem* (ΔE) di pile costituite da due elettrodi. Tuttavia è anche possibile ricavare valori di potenziale per un elettrodo singolo, sottintendendo che tale potenziale è quello che l'elettrodo assumerebbe se fosse collegato con l'elettrodo cui convenzionalmente si è attribuito potenziale uguale a 0 (SHE §12.6). In questi casi la (12.5.7) può essere scritta come:

$$E_{Me} = E^\circ_{Me} + (0,059/n) \log [Me^{n+}] \quad (12.5.8)$$

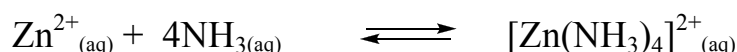
Pile di uso pratico

a) Pile irreversibili. Sono le pile che non possono essere ricaricate. Spesso le specie chimiche responsabili della produzione di elettricità vengono sigillate all'interno di un involucro al momento della fabbricazione. Quando la reazione redox ha raggiunto l'equilibrio (o si trova in prossimità dell'equilibrio) la pila è esaurita e non può più essere utilizzata.

b) Pile reversibili. Sono le pile che possono essere ricaricate. Nel processo di carica vengono rigenerati i reagenti mediante una sorgente di elettricità esterna. Nel processo di scarica si ripristinano le condizioni di equilibrio, trasformando in energia elettrica la variazione di energia libera della reazione. Il processo di erogazione di corrente nei due tipi di pila è del tutto analogo, la differenza risiede nell'impossibilità pratica di eseguire le operazioni di ricarica di pile irreversibili.

Pile a secco

'Leclanchè' (dal nome dell'ingegnere francese che per primo le realizzò nel 1866) sono le pile irreversibili comunemente utilizzate per alimentare piccoli strumenti elettrici. L'anodo di queste pile è l'involucro di Zn che le contiene; l'elettrolita è una pasta umida di NH_4Cl e $ZnCl_2$ sospesa in amido. Gli ioni di Zn^{2+} prodotti dalla ossidazione anodica vengono immediatamente complessati da NH_3 (sempre in equilibrio con il proprio acido coniugato ione NH_4^+):



La complessazione assicura maggiore potenza mantenendo costantemente basse le concentrazioni di ioni Zn^{2+} . A lungo andare l'accumulo di $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ progressivamente diminuisce le capacità conduttrici dell'elettrolita e di conseguenza l'efficienza della pila. Un'ulteriore incremento di durata e potenza si raggiunge con pile alcaline caratterizzate dalla presenza nella pasta umida di $NaOH$ o KOH . L'ambiente basico preserva lo Zn dell'anodo assicurando maggiore durata. La

maggiore efficienza è dovuta all'incremento di conducibilità dell'elettrolita. La difficoltà di contenere la soluzione basica in contenitori impermeabili comporta, per queste pile, costi più elevati.

Pile a combustibile

Sono le pile tecnologicamente più avanzate con rese di conversione di energia chimica in elettrica dell'ordine del 75% (contro circa il 25-30% dei motori termici). La reazione redox è quella di formazione dell'acqua da H_2 ed O_2 , con impatto ambientale pressochè nullo. Nelle soluzioni più avanzate queste pile sono realizzate mediante un flusso continuo di H_2 ed O_2 rispettivamente nello scomparto anodico e catodico. Gli scomparti sono separati da speciali membrane sintetiche (PEM) capaci di trasferire protoni dall'anodo al catodo, ma impermeabili ai gas. Gli elettrodi sono costituiti da bastoncini di carbone poroso al cui interno vengono aggiunti specifici catalizzatori, ossido di Ag e Co al catodo, Pt e Pd all'anodo. Le reazioni redox sono:

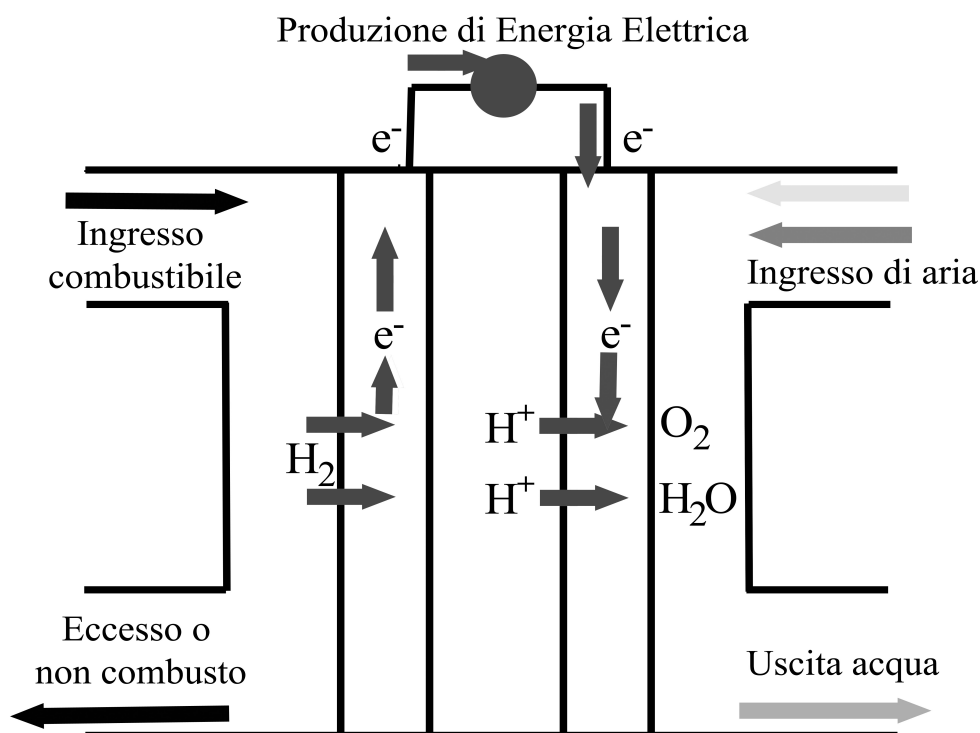
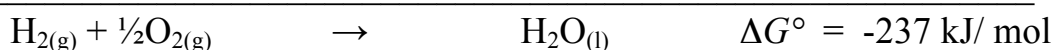
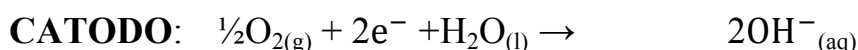


Fig 12.5.2 Rappresentazione schematica di una cella a combustibile H_2 /aria con membrana a scambio protonico (PEM).

12.6 POTENZIALI DI ELETTRODO

L'equazione di Nernst consente di calcolare le *fem* di pile, nonché la *ddp* tra due elettrodi. E' anche possibile definire il potenziale di un singolo elettrodo riferendolo implicitamente ad un altro cui si assegna convenzionalmente potenziale 0. L'elettrodo il cui potenziale convenzionale è 0, è l'elettrodo a idrogeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode §12.7) immerso in una soluzione acquosa ad attività di H_3O^+ unitaria. Ad esempio un elettrodo di zinco immerso in una soluzione di Zn^{2+} collegato ad uno SHE assumerebbe un potenziale pari a

$$\Delta E_{\text{Zn}/\text{H}_2} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{H}_2} = \{(E^\circ_{\text{Zn}} + (0,059/2)\log[\text{Zn}^{2+}]\} - \{(E^\circ_{\text{H}_2} + (0,059)\log[\text{H}_3\text{O}^+]\}$$

Per $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$, essendo $E^\circ_{\text{H}_2} = 0$

$$\Delta E_{\text{Zn}/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{Zn}} + (0,059/2)\log[\text{Zn}^{2+}] \quad (12.6.1)$$

$\Delta E_{\text{Zn}/\text{H}_2}$, più comunemente indicato come E_{Zn} , rappresenta il potenziale di riduzione dello zinco e viene anche inteso come il potenziale del semielemento Zn^{2+}/Zn . Esso corrisponde alla *ddp* tra l'elettrodo a Zn e quello di riferimento SHE. Se la concentrazione Zn^{2+} in cui è immerso lo zinco è unitaria, il potenziale dell'elettrodo si definisce **potenziale standard di riduzione** del catione Zn^{2+} , E°_{Zn} . L'equazione di Nernst permette quindi di calcolare potenziali di singoli elettrodi (semielementi) implicitamente riferiti allo SHE il cui potenziale è convenzionalmente scelto come 0 (Tab 12.6.1). Analogamente a quanto detto per lo zinco, è possibile scrivere per qualsiasi altro elettrodo metallico la formula del potenziale standard (12.5.1) nella forma generale:

$$\Delta E_M = E^\circ_M + (0,059/n)\log[\text{M}^{n+}]. \quad (12.6.2)$$

Tab 12.6.1 Potenziali standard di riduzione delle principali semicoppie di riduzione.

SPECIE OSSIDATA		SPECIE RIDOTTA	E°(V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	Li(s)	-3.04
$\text{Rb}^+ + \text{e}^-$	\rightarrow	Rb(s)	-2.98
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	K(s)	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Ba(s)	-2.91
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Sr(s)	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Ca(s)	-2.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	Na(s)	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Mg(s)	-2.38
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	\rightarrow	Al(s)	-1.66
$\text{HPO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{PO}_2^-(\text{aq}) + 3\text{OH}^-$	-1.65
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Mn(s)	-1.19
$\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{HPO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	-1.05
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	-0.93
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Cr(s)	-0.91
$2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Zn(s)	-0.762
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	\rightarrow	Cr(s)	-0.74
$\text{AsO}_4^{3-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{AsO}_2^-(\text{aq}) + 4\text{OH}^-$	-0.71
$\text{PbO(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Pb(s)} + 2\text{OH}^-$	-0.576
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$	-0.49
$\text{S(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-$	-0.48
$\text{S(s)} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	-0.476
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Fe(s)	-0.41
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Cd(s)	-0.40
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Co(s)	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Ni(s)	-0.23
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Sn(s)	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Pb(s)	-0.13
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	\rightarrow	Fe(s)	-0.04
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cu}^+(\text{aq})$	0.16
$\text{ClO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0.17
$\text{AgCl(s)} + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$	0.22
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	Cu(s)	0.34
$\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{ClO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0.35
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	Cu(s)	0.52
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{I}^-(\text{aq})$	0.54
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	Ag(s)	0.80
$\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	0.90
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$	0.96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{Br}^-(\text{aq})$	1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{H}_2\text{O(l)}$	1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O(l)}$	1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O(l)}$	1.49
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{H}_2\text{O(l)}$	1.78
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	1.82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	2.01
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87

12.7 ELETTRODO AD IDROGENO

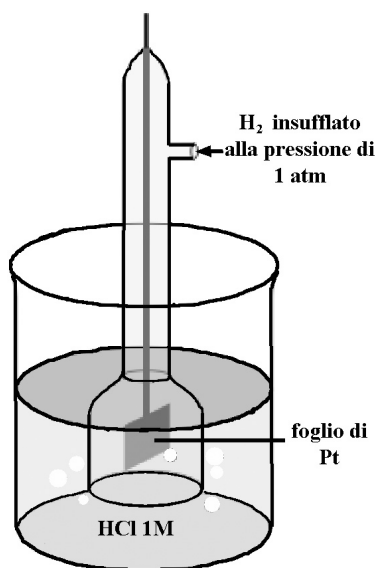


Fig 12.7.1 Schema grafico dell'elettrodo standard a idrogeno (SHE).

L'elettrodo cui convenzionalmente si attribuisce potenziale pari a 0 è quello ad idrogeno (SHE). Esso è costituito da un elettrodo di platino spugnoso (capace di assorbire H_2) lambito da un flusso di idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm (Fig. 12.7.1 e Tab. 12.6.1). L'elettrodo di platino risulta così ricoperto da uno strato di idrogeno. Quando questo è immerso in una soluzione contenente gli ioni H^+ può dar luogo all'equilibrio redox:



in modo del tutto analogo a quanto descritto per i metalli:



Convenzionalmente si attribuisce allo SHE un potenziale uguale a zero quando la soluzione presenta concentrazione in ioni $[H^+]$ unitaria ed alla temperatura di 298K (Tab 12.6.1). In accordo con l'equazione di Nernst (12.5.7), il potenziale di quest'elettrodo è:

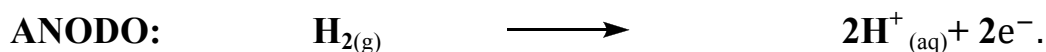
$$E_{H^+/0.5H_2} = E^0_{H^+/0.5H_2} + 0.059 \log [H^+] ; \quad (12.7.1)$$

il potenziale dell'elettrodo a idrogeno è uguale a zero quando la concentrazione di H^+ è unitaria. Si riportano spesso in tabella potenziali standard di semicoppie (ad esempio il potenziale standard della semicoppia Cu/Cu^{++} è +0.33 V). Questi potenziali corrispondono alla differenza di potenziale (*fem* a circuito aperto) tra l'elettrodo del metallo in condizioni standard (immerso in una soluzione di ioni del

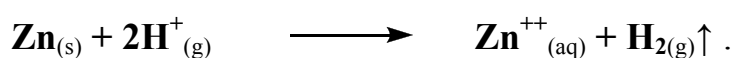
metallo a concentrazione unitaria ed alla temperatura di 25 °C) e l'elettrodo SHE in condizioni standard. L'elettrodo a idrogeno si comporta da catodo quando è collegato con elettrodi con potenziali negativi:



si comporta da anodo quando è collegato con elettrodi a potenziali positivi:



Ciò implica che tutti i metalli con potenziali standard negativi possono ridurre H^+ ad H_2 ; immersi in una soluzione acida si sciolgono liberando H_2 come accade allo zinco:



Viceversa i metalli con potenziali standard positivi non si sciolgono in soluzione acida. Essi infatti hanno scarsa tendenza a cedere i propri elettroni (metalli nobili).

12.8 ELETTRODI DI MISURA

Elettrodo a calomelano

Per determinare il potenziale di un elettrodo è necessario misurare la sua ddp rispetto ad un elettrodo che abbia un potenziale costante noto. L'elettrodo a calomelano risponde ottimamente a questi requisiti, viene pertanto spesso utilizzato come **elettrodo di misura**. L'elettrodo è costituito da un filo di platino a diretto contatto con una miscela bene amalgamata di mercurio metallico, Hg_2Cl_2 (calomelano), sospesi in una soluzione di KCl 1M (Fig 12.8.1). Il calomelano è un sale poco solubile con una K_{ps} pari a circa 10^{-18} . Il potenziale assunto dal filo di Pt (inerte) è determinato dalle attività della coppia redox: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$. Possiamo calcolarlo mediante l'equazione di Nernst:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0,27 + 0,03 \log a_{\text{Hg}_2^{2+}}; \quad (12.8.1)$$

la costanza del potenziale deriva dal fatto che l'attività dello ione Hg_2^{2+} viene mantenuta costante, sin quando è costante a_{Cl^-} . Dal prodotto di solubilità infatti (§10.19):

$K_{ps} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$; essendo $K_{ps} = 10^{-18}$ e $a_{\text{Cl}^-}^2 = 1\text{M}$ la attività di Hg_2^{2+} rimane costante e pari a 10^{-18} M.

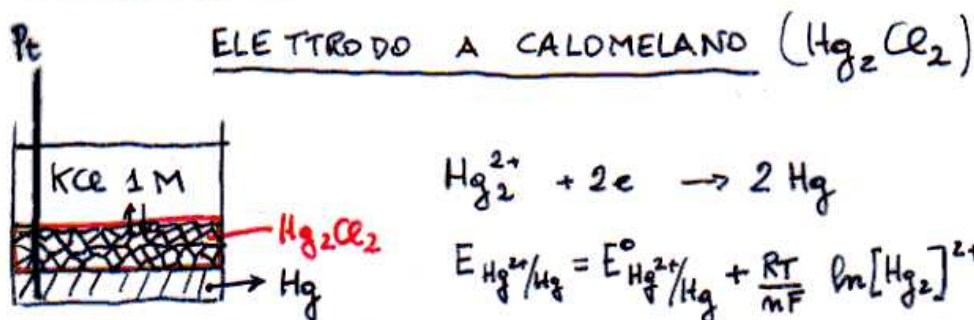
Dalla (12.8.1): $E = 0,27 + 0,03 \log 10^{-18} = -0,27 \text{ V}$ (costante).

ELETTRODI DI MISURA

③

IL POTENZIALE DI OGNI ELETTRODO E' RIFERTO AL POTENZIALE ϕ DELL'ELETTRODO AD H PER QUESTO L'ELETTRODO AD H E' L'ELETTRODO DI RIFERIMENTO. MA NON E' FACILE COSTRUIRLO ED IL SUO POTENZIALE CAMBIA FACILMENTE CON L'USO.

PER DETERMINARE IL POTENZIALE DI UN ELETTRODO LO SI 'ACCOPIA' CON ELETTRODI CON POTENZIALI NOTI E RIGOROSAMENTE COSTANTI: ELETTRODI DI MISURA

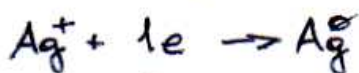
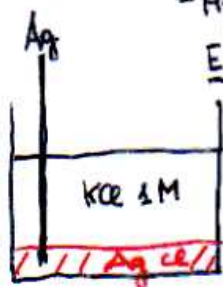


$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,27\text{V} + 0,03 \log \text{Hg}_2^{2+}$$

$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 10^{-18} \quad \text{DA CUI } [\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-18}$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,27\text{V} - 0,03 \times 18 = -0,24\text{V} \quad \text{COSTANTE}$$

ELETTRODO AD Ag.



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+]$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 + 0,06 \log 10^{-10} = 0,2\text{V (cost.)}$$

Fig 12.8.1. Rappresentazione schematica di due elettrodi di misura (calomelano ed Ag). Sono adatti alla misurazione del potenziale dell'elettrodo complementare, perché mantengono potenziali costanti (-0,24 e 0,20 V riferiti all'elettrodo ad H).

Elettrodo a vetro (pH-metro)

L'elettrodo a vetro è la sonda più utilizzata per la misura del pH di soluzioni acquose. Il metodo è fondato su misure di differenze di potenziale (ddp) e l'apparecchiatura può essere a tutti gli effetti considerata un potenziometro. La sonda si presenta come un corpo unico del quale l'elettrodo a vetro costituisce la parte più esterna. Il secondo elettrodo coassiale, risiede nella parte interna (Fig 12.8.2). Esso è, analogamente al calomelano, un elettrodo di misura (a potenziale costante), Fig 12.8.1. E' costituito da un filo di Ag immerso in una soluzione di KCl 1M. Il basso valore di K_{ps} di AgCl (circa 10^{-10}) assicura un potenziale costante alla coppia Ag^+/Ag .

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,80 + 0,059 \log 10^{-10} = 0,21 \text{ V (costante)}$$

La parte sensibile dell'apparecchio è la sua sottile membrana esterna. Quando viene a contatto con una soluzione acida essa si ricopre di ioni H^+ incrementando il proprio potenziale. Il pH-metro registra la differenza di potenziale tra la membrana di vetro immersa nella soluzione da analizzare, e l'elettrodo interno a potenziale costante. Il pH-metro, se opportunamente tarato, riporta sul display il valore di pH corrispondente ai valori di *ddp* misurati dal potenziometro. Vi sono oggi in commercio un gran numero di elettrodi simili sensibili agli ioni metallici come quello a vetro lo è agli ioni H^+ . Con questi elettrodi è possibile quantificare selettivamente i cationi dell'acqua con grande rapidità e precisione.

pH-METRO - ELETTRODO A VETRO

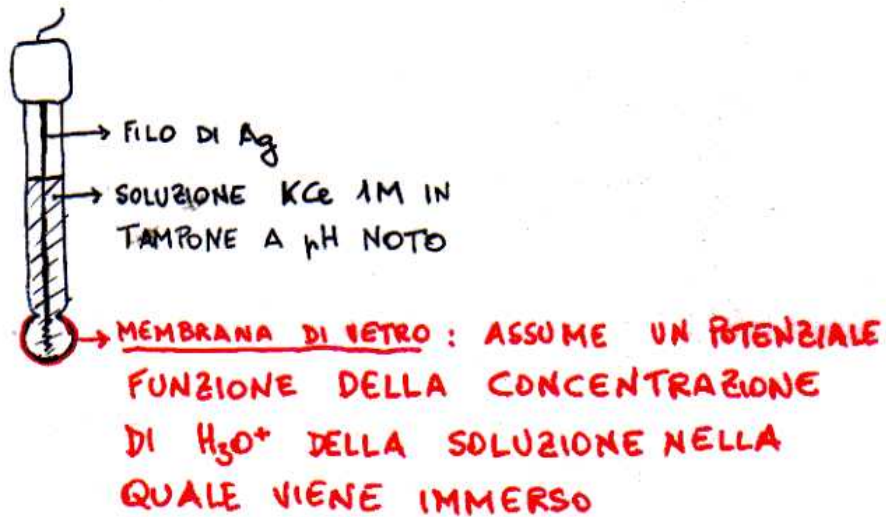


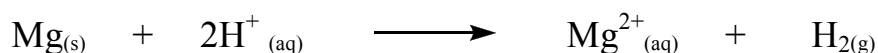
Fig 12.8.2 Rappresentazione schematica di un pH-metro (elettrodo a vetro).

I metalli e gli equilibri elettrochimici

I metalli hanno un potenziale di ionizzazione relativamente basso, per cui possono essere più o meno facilmente ossidati in accordo al seguente schema:



I metalli con valori di potenziale standard di riduzione minore di 0 possono essere ossidati in acqua dal protone che viene ridotto a H_2 in accordo alla seguente reazione modello per equilibri metallo/ioni bivalenti:



Lo sviluppo di bollicine del gas accompagna il processo di dissolvimento del metallo. Nel pratico utilizzo di materiali metallici l'ossidazione è un processo da evitare, perché comporta la perdita delle caratteristiche meccaniche che ne promuovono l'impiego. Particolarmente importante è la prevenzione dell'ossidazione di materiali esposti al continuo contatto di O_2 ed umidità. Sono state escogitate numerose soluzioni atte ad evitare o quantomeno rallentare i processi di ossidazione. L'Al ad esempio è un elemento largamente utilizzato per realizzare manufatti leggeri e resistenti (scafi di natanti ed aerei) nonostante la sua facile ossidabilità. L'impiego del metallo è possibile grazie ad un fenomeno noto come 'passivazione' grazie al quale il metallo a contatto dell'aria si ricopre di una patina di ossido (Al_2O_3) che protegge il metallo interno da ulteriore ossidazione. Il processo può essere realizzato artificialmente in celle elettrolitiche appositamente progettate nelle quali l'anodo è costituito dal materiale di Al che si intende 'anodizzare' (cioè ossidare superficialmente). La protezione dalla ossidazione di un metallo può anche essere realizzata mediante aggiunta di un secondo metallo con potenziale di riduzione più negativo. E' questo il principio ispiratore del cosiddetto Fe zincato, ovvero di un materiale di Fe contenete Zn. La presenza di quest'ultimo impedisce la ossidazione del Fe perché gli e^{-} dello Zn (forte riducente) vanno a ridurre gli atomi di Fe eventualmente ossidati. Allo stesso principio è ispirato l'utilizzo del cosiddetto 'anodo sacrificale'. Al materiale metallico ossidabile viene collegato mediante un conduttore un secondo metallo con potenziale di riduzione più negativo (più facilmente ossidabile). Gli e^{-} dell'anodo vengono trasferiti al metallo da preservare mediante il conduttore che li collega. In questi sistemi i due metalli separati generano una coppia galvanica di cui il catodo è il metallo da preservare e l'anodo il metallo 'sacrificale' a carico del quale avvengono i processi di ossidazione. Il vantaggio di mantenere il metallo ossidabile separato è evidente quando si tratta di preservare grandi strutture metalliche come i tubi di un metanodotto che collegati ad un anodo di Mg vengono preservati dall'ossidazione. L'anodo sacrificale può essere periodicamente sostituito per assicurare ulteriore flusso di e^{-} verso il materiale di Fe, che è necessario preservare integro.

CAPITOLO 13

MODELLO DI STRUTTURA NUCLEARE

13.1 STRUTTURA NUCLEARE

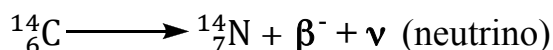
Il nucleo è la parte centrale di un atomo; in esso è concentrata la massa e la carica positiva degli atomi (Cap 3). La struttura dei nuclei è tuttora oggetto di grande attenzione da parte della comunità scientifica che continua ad elaborare modelli sempre più complessi al di là degli obiettivi di questo testo. Per i nostri scopi, è sufficiente proporre un'interpretazione elementare della struttura nucleare. Possiamo quindi semplicisticamente considerare il nucleo come un insieme di **nucleoni** (termine genericamente utilizzato per indicare protoni e neutroni), strettamente legati tra loro. La forza di legame tra i nucleoni è estremamente intensa, tale da vincere la repulsione elettrostatica che spingerebbe i protoni a separarsi. Tali forze attrattive sono dette a corto raggio poiché decadono rapidamente quando la distanza tra i nucleoni supera 10^{-15} m (distanza che tipicamente contraddistingue le dimensioni nucleari), cedendo il campo alle forze repulsive elettrostatiche a lungo raggio. Possiamo in generale affermare che un nucleo è stabile sin quando le forze attrattive a corto raggio prevalgono sulle repulsive. Al crescere del numero atomico, l'incremento di carica positiva, e di distanza media tra i nucleoni, determina una progressiva instabilità degli atomi. Infatti, nessun nucleo con numero atomico superiore a 100 ha un tempo di vita medio superiore al secondo. Sul nostro pianeta il nucleo più grosso è quello di ${}_{92}\text{U}$. I nuclei con numero atomico superiore si sono tutti estinti in epoche precedenti (in quantità modeste possono essere ricreati nei reattori nucleari). In generale quindi, i nuclei grossi risultano poco stabili e si decompongono emettendo radiazioni. In realtà la stabilità di un nucleo è funzione, oltre che delle dimensioni, di un ottimale rapporto protoni-neutroni, per cui, anche atomi leggeri, possono manifestare una notevole radioattività (§13.4).

13.2 RADIAZIONI NUCLEARI

Il fenomeno della radioattività è stato scoperto da Henry Becquerel nel 1896. Successivamente Rutherford accertò che le particelle radiative emesse dai nuclei erano di tre diverse tipologie: α , β e γ .

- 1) **particelle α** , di carica positiva e massa pari a 4 uma; sono atomi di He privati dei due elettroni (${}^4_2\text{He}^{2+}$). La emissione α è tipica dei nuclei pesanti perché comporta la perdita, da parte del nucleo emettitore, di due cariche positive e di quattro unità uma: ${}^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + \alpha$; $t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ anni. Le particelle α sono molto energetiche, ma poco penetranti.
- 2) **Particelle β^-** , sono costituite da elettroni e vengono prodotte da una reazione nucleare di trasformazione di un neutrone in protone secondo lo schema:
$$n \longrightarrow p^+ + \beta^- + \nu \text{ (neutrino)}$$

un esempio tipico di decadimento β^- è fornito dal ${}^{14}_6\text{C}$:



Il neutrino è una particella di massa estremamente piccola o forse nulla, che si è rivelata indispensabile per la corretta interpretazione della dinamica dell'emissione. Le particelle β^- sono meno energetiche ma più penetranti delle α

- 3) **Particelle γ .** Sono fotoni particolarmente energetici, dotati cioè, di frequenza molto alta. Non possedendo massa né carica, sono dotate di un enorme potere di penetrazione. L'emissione γ accompagna spesso le altre radiazioni. Infatti, dopo l'emissione di particelle, il nucleo resta in uno stato eccitato, altamente energetico, dal quale si rilassa mediante l'emissione γ .
- 4) Un altro tipo di emissione, individuato successivamente alle esperienze di Rutherford è quello di β^+ cioè di **positroni**. Il positrone è l'anti-particella dell'elettrone: possiede caratteristiche fisiche identiche a quelle dell'elettrone ma la sua carica è opposta. A contatto con la propria antiparticella tutte le particelle vanno incontro al fenomeno dell'**annichilazione**, che comporta la totale trasformazione delle masse in energia. Per questo motivo le anti-particelle (ed in generale l'anti-materia) hanno vita molto breve in un universo fatto quasi esclusivamente di materia come il nostro. La emissione β^+ comporta la trasformazione di un protone in neutrone secondo lo schema:

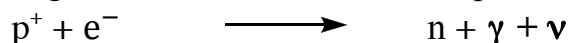


L'emissione β^+ , data la grande stabilità dei protoni, risulta molto meno frequente della β^- . Un importante esempio di questo tipo di decadimento radiattivo è fornito dalla trasformazione di azoto atmosferico in carbonio per effetto di una radiazione γ cosmica:

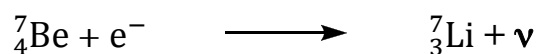


Attraverso questa trasformazione viene a formarsi il ${}^{14}_6\text{C}$, un isotopo particolarmente adatto alla datazione di reperti biologici risalenti ad epoche relativamente lontane.

Una ultima trasformazione radiattiva è la così detta **cattura K**. Essa comporta la cattura, da parte del nucleo, di un elettrone nello strato K (quello più vicino al nucleo) con conseguente trasformazione di un protone in neutrone:

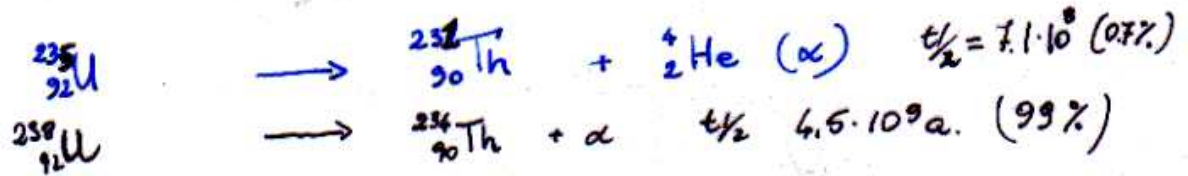


La cattura dell'elettrone comporta sempre, oltre all'emissione dei raggi γ da parte del nucleo, anche la emissione di raggi X da parte degli e^- , che dai livelli più esterni "cadono" nella vacanza lasciata dall'elettrone "inghiottito" dal nucleo. La cattura K determina il decremento di una unità di numero atomico:

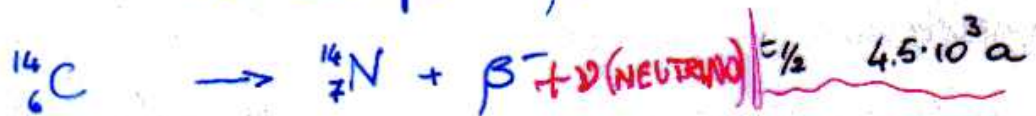


DECADIMENTO RADIATIVO

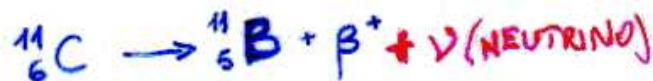
1) DECADIMENTO $\alpha \rightarrow {}^4_2\text{He}^{2+}$



2) DECADIMENTO β^- :



3) DECADIMENTO β^+ :



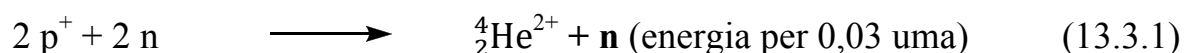
4) CATTURA ELETTRONICA:



DOPO IL DECADIMENTO IL NUCLEO "ECCITATO"
EMETTE RADIAZIONI γ -

13.3 DIFETTO DI MASSA

Un'importante caratteristica dei nucleoni è che essi quando fanno parte di un nucleo possiedono una massa inferiore a quella che le caratterizza quando sono liberi ed in stato di quiete (o moderato movimento). Ad esempio la somma delle masse di due protoni e di due neutroni dà luogo ad una massa che è di 0,03 uma superiore a quella del nucleo di ${}^4_2\text{He}$.



A tutti i nuclei quindi è attribuibile uno specifico difetto di massa, dato dalla differenza tra la massa reale del nucleo e quella corrispondente alla somma delle masse dei singoli nucleoni. Trasformando in energia il difetto di massa ($E=mc^2$) possiamo affermare che il difetto di massa rappresenta l'energia di legame totale del nucleo (interazioni nucleari forti). Il difetto di massa va sempre a crescere via via che il numero di nucleoni aumenta anche se il difetto di massa (Δm) diviso il numero di massa A del nucleo (numero di nucleoni) $\Delta m/A$ è una quantità che cresce passando da nucleoni più leggeri sino al ${}^{56}_{27}\text{Fe}$, poi diminuisce costantemente passando ai nuclei più pesanti. Il valore $\Delta m/A$, definito **energia di legame media per singolo nucleone**, o anche **frazione di impacchettamento**, viene spesso diagrammato verso il numero di massa M dei singoli nuclidi (Fig 13.3.1).

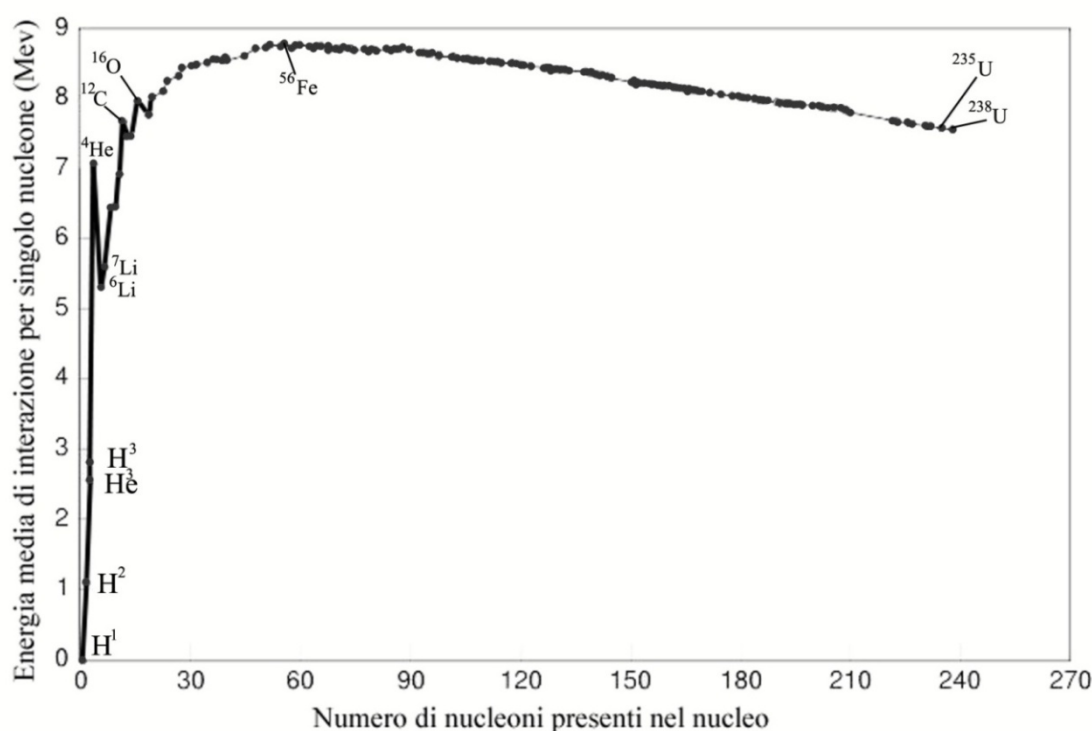


Fig 13.3.1 Rappresentazione dell'energia di interazione internucleare per nucleone (corrispondente al difetto di massa) rispetto al numero di nucleoni. Il massimo della curva corrisponde ai nuclei più stabili: Fe, Co, Ni (massimo assoluto per ${}^{56}\text{Fe}$).

Il diagramma mostra che l'energia di legame per singolo nucleone per Fe, Ni, Co (nuclei più stabili, massimo della curva) è di circa $8,7 \cdot 10^8$ kJ/mol, significativamente più alta di quella dei nuclei più pesanti come Th e U (circa $7,7 \cdot 10^8$ kJ/mol). Dal grafico si può desumere che la “sintesi” dei nuclei più pesanti a partire da nuclei leggeri è un processo esotermico sin quando la massa del nucleo sintetizzato inferiore o uguale a quella del ^{56}Fe , diventa invece endotermica per i nuclei più pesanti. Ciò significa che è possibile produrre energia sintetizzando nuclei leggeri (processi di fusione) oppure spaccando in due frammenti i nuclei più pesanti (processi di fissione).

DIFETTO DI MASSA



PA

4.002602

2 PROTONI + 2 NEUTRONI

MASSA DI 1 p^+ $1.0078 \times 2 = 2.0156$

MASSA DI 1 n^0 $1.0086 \times 2 = 2.0172$

TOTALE = $4.0328 - 4.0026 = 0.0302$

Δm (DIFETTO DI MASSA) = 0.0302 uma

PER UNA MOLE $\Delta m = 0.0302 \text{ g}$

$E = mc^2$

$E = 3.02 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \times c^2 = 27.18 \cdot 10^{11} \text{ Joule} = 27 \cdot 10^9 \text{ kJ/mole}$

CALORE DI COMBUSTIONE DI UNA MOLE DI $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \approx 27 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$

LA STESSA ENERGIA E' PRODOTTA DALLA COMBUSTIONE DI 18 T DI GLUCOSIO

NELL'IMPACCARSI NEGLI ATOMI I NUCLEONI PERDONO MASSA!

LA PERDITA DI MASSA CORRISPONDE ALL'ENERGIA DI LEGAME
TOTALE DEL NUCLEO



Δm PER $\text{}^{12}_6\text{C}$ PA 12.000

6 p^+ MASSA 6×1.0078 6.0468

6 n^0 MASSA 6×1.0086 6.0516

12.0984

~50T
C₆H₁₂O₆



$\Delta m = 0.0984 \text{ u}$ CORRISPONDENTE

$9 \cdot 10^9 \text{ kJ (mole)}$

Δm PER $\text{}^{235}_{92}\text{U}$ PA = 238.0289

92 p^+ MASSA 92×1.0078 92.7176

143 n^0 MASSA 143×1.0086 144.2398

236.9574

500T
C₆H₁₂O₆

$\Delta m = 238.0289 - 236.9574 = 1.0715 \text{ uma}$

PER 1 mole $1.07 \text{ g} \rightarrow E = 1.07 \cdot 10^3 \cdot c^2 \sim 10^{14} \text{ Joule/mole}$

13.4 NUCLEOSINTESI

Poco dopo l'origine l'unico elemento presente nel nostro universo era l'idrogeno con minima quantità di altri elementi leggeri quali elio, litio e berillio. La pressione gravitazionale di grandi masse di H ha dato successivamente vita alle stelle all'interno delle quali si realizza la fusione di nuclei di idrogeno in nuclei di maggiori dimensioni. La più importante di queste reazioni di 'nucleosintesi' comporta la trasformazione di H in He (13.3.1). Si calcola che attraverso questo processo il nostro sole trasformi in energia circa 4,3 milioni di tonnellate di massa per secondo (8-9 g per Hiroshima §13.6). Il calore prodotto in questi processi di nucleosintesi è quello che permette alle stelle di preservare la propria struttura evitando il collasso gravitazionale. Per miliardi di anni, una stella si mantiene nella 'main sequence' uno stato di equilibrio metastabile tra la forza gravitazionale implosiva, e la forza esplosiva delle reazioni di fusione che tenderebbe a disperdere nello spazio la materia stellare. Quando la scorta di nuclei di H scende al di sotto del 90%, la velocità di sintesi di He diminuisce, la pressione gravitazionale prevale, provocando una contrazione e conseguente riscaldamento del nucleo della stella. La temperatura sale da $\approx 10^7$ a 10^8 - 10^9 K. Le nuove condizioni sono sufficienti ad innescare nuove reazioni nucleari che permettono di sintetizzare nuclei più pesanti quali C, N, O, ecc. La stella abbandona la *main sequence* per trasformarsi in gigante rossa: la superficie della stella si raffredda ed espande mentre il nucleo diventa progressivamente più denso e caldo promuovendo la sintesi di nuclei sempre più pesanti, sino ad arrivare ai nuclei più stabili Fe, Co, Ni (Fig 13.3.1). La sintesi di nuclei ancora più pesanti avviene molto lentamente all'interno delle giganti rosse; comunque essendo processi endoergonici queste sintesi non possono in alcun modo contrastare la pressione gravitazionale. La maggior parte dei nuclei più pesanti viene sintetizzata in una fase della stella successiva a quella di gigante rossa. Una fase che solo le stelle più pesanti attraversano. Le grosse stelle, dopo aver esaurito il proprio combustibile nucleare (ovvero la scorta di nuclei leggeri), sono destinate a un evento catastrofico che svolge un ruolo fondamentale nei processi evolutivi dell'universo. Tale evento è noto come **esplosione delle supernove** e rappresenta appunto il collasso gravitazionale di nuclei in cui nessuna forza si oppone più alla corsa verso il centro. I nuclei di queste stelle, in un processo che dura solo qualche giorno, danno luogo ad una catastrofica implosione. È durante questo processo che si formano la maggior parte dei nuclei più pesanti in processi di fusione nucleare endotermica. All'implosione dei nuclei segue un altrettanto catastrofica esplosione che provvede a disseminare per lo spazio buona parte del materiale stellare. È proprio grazie all'onda d'urto del materiale stellare di una supernova esplosa all'incirca 4,5 miliardi di anni fa che ha avuto origine il nostro sistema solare. Quasi tutti gli atomi del nostro pianeta, inclusi quelli del nostro corpo, provengono da quella esplosione.

13.5 REAZIONI DI FUSIONE

L'universo primordiale era quindi costruito essenzialmente da protoni. Tutti gli altri atomi si sono formati per “sintesi” da quello che può essere considerato il mattone fondamentale della materia. Il processo di sintesi dei protoni in atomi più complessi è processo esotermico che tuttavia richiede un'enorme barriera di energia di attivazione; la fusione richiede l'avvicinamento dei due protoni “contro” la repulsione elettrostatica tra cariche dello stesso segno. Tuttavia quando la distanza tra due protoni diventa molto piccola ($\approx 10^{-15}$ m), alla iniziale repulsione, subentra l'interazione nucleare forte che lega i nucleoni nello stesso nucleo (Fig 13.5.1).

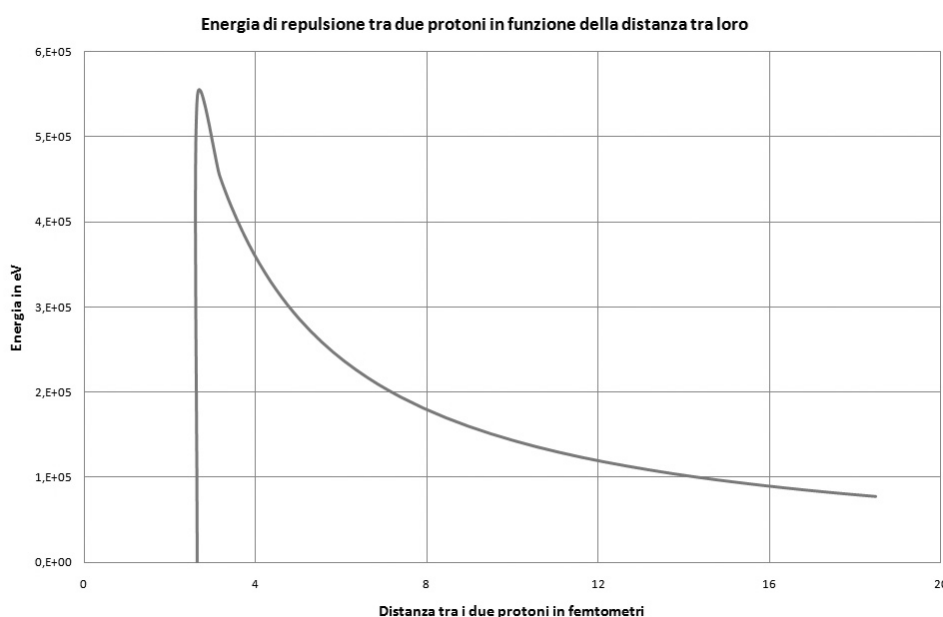


Fig 13.5.1 Energia di repulsione tra due protoni che si avvicinano, solo a distanze ridottissime le due particelle si “fondono”.

Il grafico spiega gli insuccessi iniziali degli scienziati che tentavano di alterare i nuclei atomici “sparando” contro di esso particelle α . Queste particelle per via della loro carica positiva erano del tutto inadatte a penetrare nei nuclei (o quantomeno avrebbero potuto farlo solo a prezzo di una energia di attivazione molto elevata). Le reazioni nucleari furono realizzate solo grazie alla scoperta del neutrone ed alla geniale intuizione di Fermi e dei ragazzi di via Panisperna di utilizzare i neutroni come proiettili per innescare le reazioni nucleari. Grazie a questi esperimenti Fermi riuscì per la prima volta a realizzare il sogno degli alchimisti di trasformare un elemento in un altro, innescando nei nuclei grazie al bombardamento neutronico l'emissione di particelle α e β^- . Nel corso di questi esperimenti di bombardamento con neutroni lenti Fermi realizzò senza accorgersene la prima **fissione** di $^{235}_{92}\text{U}$. Infatti il neutrone, quando penetra questo nucleo, piuttosto che innescare emissioni radioattive, lo spezza in due tronconi (Fig 13.5.2 e 13.5.3)

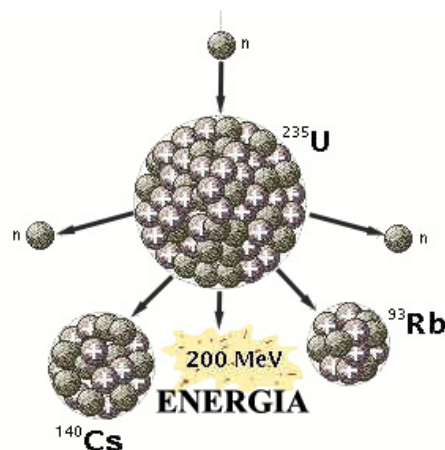


Fig 13.5.2 Schema esemplificativo della fissione nucleare.

Le reazioni di fusione dell'idrogeno e dei suoi isotopi sono di enorme interesse tecnologico per via della potenziale capacità di produrre grandi quantità di energia pulita. Il progetto europeo ITER sta attualmente studiando la possibilità di realizzare un reattore nucleare capace di produrre energia mediante fusione di nuclei di idrogeno. La difficoltà più grossa, dal punto di vista tecnico, è quella di contenere l'idrogeno a temperatura dell'ordine di milioni di gradi in un volume molto ristretto. In assenza di contenitori in grado di sopportare temperature così alte si ricorre al confinamento di protoni mediante adeguati campi magnetici.

13.6 LA FISSIONE NUCLEARE

La reazione di fissione spontanea di nuclei pesanti è un evento molto raro, perché il processo, pur essendo altamente esotermico, ha un'alta barriera di energia di attivazione. La fissione tuttavia avviene facilmente quando alcuni nuclei pesanti (in particolare $^{235}_{92}\text{U}$) vengono bombardati con neutroni. Dalla fissione del grosso nucleo si ottengono due nuclei di massa leggermente diversa (fissione asimmetrica vedi Fig 13.5.2). Inoltre, ogni fissione rilascia due o tre neutroni che sono potenziali proiettili in grado di innescare la fissione di altri nuclei pesanti. Tipiche reazioni di fissione sono:



Dal punto di vista del bilancio delle masse è importante ricordare che la massa dei nuclei e dei neutroni prodotti da ognuna delle possibili fissioni è inferiore a quella del nucleo originario. Questo significa che la reazione produce una quantità di energia

equivalente alla massa “mancante”. Per una mole di ^{235}U fissionata vengono approssimativamente prodotti 10^{13} J. Per avere un’idea dell’energia in gioco in questi processi basti pensare che la bomba atomica lanciata su Hiroshima ha determinato la conversione in energia di soli 8 grammi di materia. Il carattere esplosivo delle reazioni di fissione è una conseguenza dei neutroni rilasciati ad ogni singolo evento, che abbiamo visto essere da due a tre. Potenzialmente quindi ogni neutrone può determinare fissione in nuclei vicini innescando reazioni a catena. Perché la reazione diventi esplosiva, è sufficiente che per ogni fissione si produca più di un neutrone “efficace”. Non tutti i neutroni emessi, infatti, raggiungono altri nuclei di ^{235}U . L’evento è ovviamente tanto più probabile quanto più è elevata la concentrazione di nuclei “fissili”. La densità di ^{235}U che determina un rapporto di neutroni efficaci pari ad 1 (1 neutrone efficace per fissione) è detto **massa critica**. Questo rapporto consente di mantenere costanti il numero di fissioni nel tempo e quindi di produrre un flusso di energia costante (pile atomiche). Quando il rapporto supera l’unità, la reazione a catena assume carattere potenzialmente esplosivo. Nelle centrali questo rapporto è tenuto sempre sotto attento controllo. Barre di materiale capace di catturare neutroni (grafite o più recentemente Boro) vengono ad essere interposte tra i nuclei di ^{235}U per rallentare il processo (o accelerarlo mediante disinserimento se il rapporto scende sotto l’unità e il reattore rischia di spegnersi). I nuclei di Uranio fissili sono quelli dell’isotopo $^{235}_{92}\text{U}$ che rappresenta appena 1% del totale. Per realizzare pile atomiche ed ancor più per le bombe atomiche è necessario un processo di arricchimento del combustibile nucleare. Tale arricchimento è realizzato per centrifugazione, utilizzando la differente massa dei due isotopi (§1.3). La separazione mediante metodi chimici è, infatti, impossibile perché gli isotopi hanno lo stesso comportamento chimico.

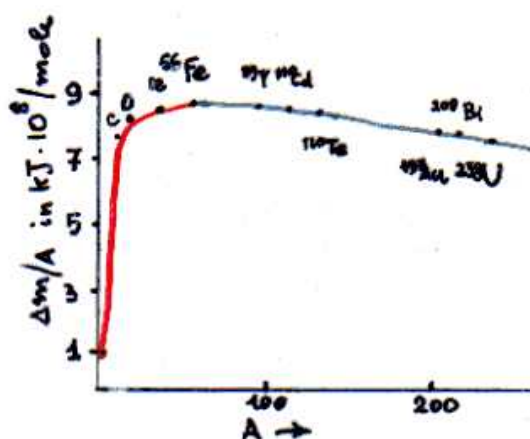
LA PERDITA DI MASSA AUMENTA CON IL N.A. Z
E CON IL N° DI MASSA A

IL RAPPORTO $\Delta m/A$ = ENERGIA DI LEGAME PER NUCLEONE

$\Delta m/A$ E' ANCHE DENOMINATO

FRAZIONE DI IMPACCHETTAMENTO

QUESTO RAPPORTO CRESCE CON A PER I NUCLEI LEGGERI
DECRESCIE PER I PIÙ PESANTI ($A > {}^{56}\text{Fe}$)



ENERGIE DI LEGAME MEDIE :

1) $\frac{\Delta m}{A}$ PER ${}^{56}\text{Fe} \sim 9 \cdot 10^8 \text{ kJ/mole}$

2) $\frac{\Delta m}{A}$ PER ${}^{16}\text{O} \sim 8.5 \cdot 10^8 \text{ kJ/mole}$

3) $\frac{\Delta m}{A}$ PER ${}^{238}\text{U} \sim 7.5 \text{ kJ/mole}$

REAZIONE A CATENA (FISSIONE)

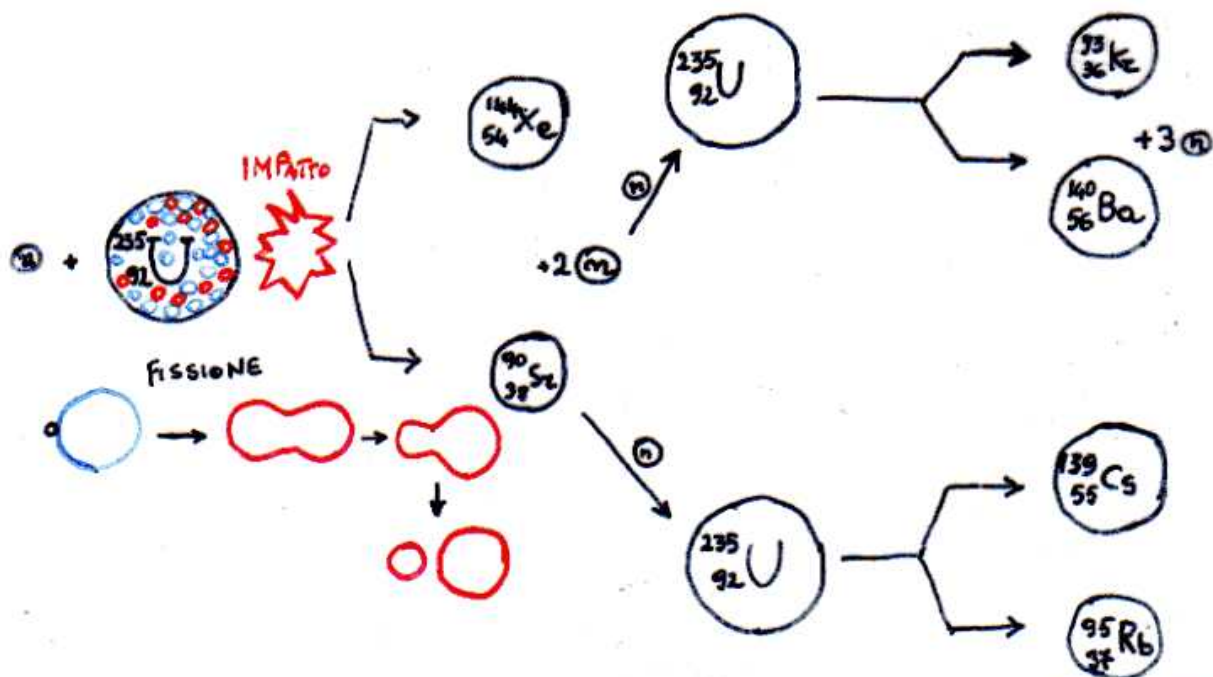


Fig 13.5.3 Frazione di impacchettamento ed energie di legame (vedi Fig13.5.1) in alto. Possibili fissioni di nuclei di ${}^{235}\text{U}$ per impatto con neutroni lenti, in basso.

13.7 STABILITÀ DEI NUCLEI

Tutti i nuclei prima o poi decadono cioè danno luogo ad una reazione di decomposizione. L'idrogeno è molto più stabile degli altri con una vita media di circa 10^{30} anni (tempi lunghissimi). Una stima empirica della stabilità può essere fatta considerando stabili tutti i nuclei dei quali non possiamo accertare le trasformazioni. Un approccio più scientifico consiste nel valutare la stabilità di un nucleo in base al suo "tempo di emivita" o "tempo di semitrasformazione", $t_{1/2}$ (Tab 13.7.1). Esso rappresenta il tempo necessario perché la metà dei nuclei sotto osservazione decada. Il tempo di semitrasformazione è un parametro statistico; acquista significato solo se applicato sulla scala dei grandi numeri. Particolarmente bene quindi si presta a misurare la stabilità di nuclei atomici o molecole, ma il parametro può essere esteso alla valutazione della probabilità di vita di un gran numero di differenti entità omogenee. Se inoltre riportiamo in un diagramma i nuclei stabili in funzione del numero dei protoni (Z) e di neutroni (N) in ordinata vediamo che essi risultano raccolti una stretta "valle" detta appunto "valle di stabilità dei nuclei" (Fig 13.7.1).

Tab 13.7.1 Tempo di emivita di alcuni isotopi radioattivi.

Elemento	$^{222}_{86}\text{Rn}$	$^{210}_{82}\text{Pb}$	$^{226}_{88}\text{Ra}$	$^{14}_6\text{C}$	$^{238}_{92}\text{U}$
$t_{1/2}$	3,8 giorni	22 Anni	1600 anni	5730 Anni	4,56 miliardi di anni

Tale valle per i nuclei leggeri è raccolta attorno alla bisettrice del grafico ($N = Z$), ma dalla bisettrice si allontana per i nuclei più pesanti che hanno bisogno di crescente numero di neutroni per essere stabili ($n/p \approx 1,5-1,6$ per i nuclei più pesanti). I nuclidi (isotopi) fuori dalla valle di stabilità tendono a 'rientrare' attraverso uno dei possibili decadimenti radioattivi. Emetteranno β^- per abbassare il rapporto n/p , β^+ per innalzarlo, α per abbassare la massa e carica (anche il rapporto n/p aumenta, sia pur di poco, a seguito di α^- emissioni).

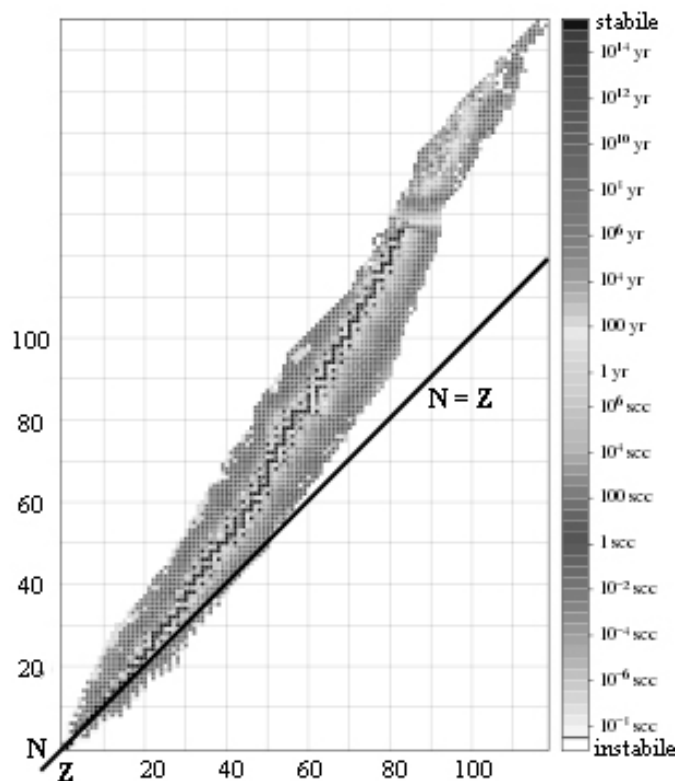
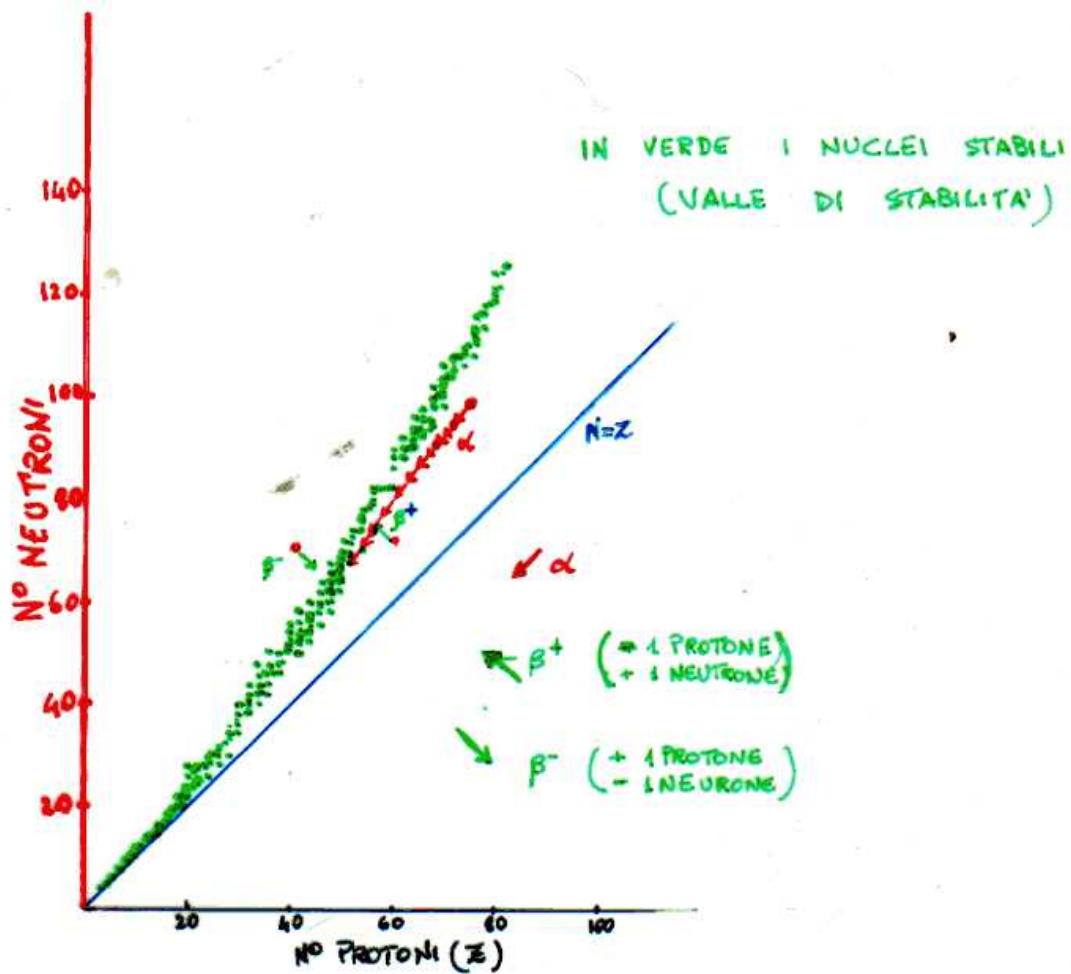
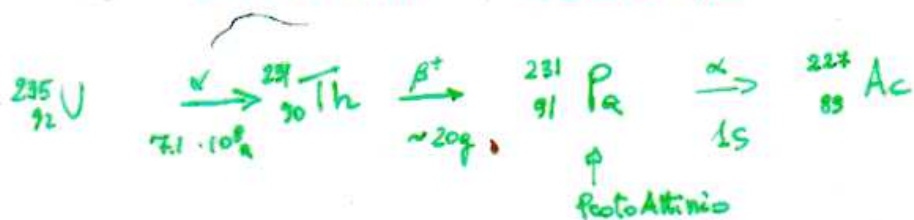


Fig 13.7.1 Stabilità degli isotopi in relazione al numero di protoni Z e di neutroni N .

E' stata ipotizzata una tendenza dei protoni e neutroni (analoga a quella degli elettroni) ad accoppiarsi per formare doppietti sino a raggiungere particolari valori (numeri magici 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126). Eccezionali stabilità si riscontrano per nuclei con doppio numero magico (per protoni e per neutroni) quali ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$. E' stato proposto un modello nucleare a gusci o strati secondo il quale il doppio numero magico darebbe luogo a strutture di perfetta simmetria sferica cui è associata massima stabilità. L'aggiunta di nucleoni a queste strutture determina una profonda deformazione della sfera con conseguente perdita di stabilità. La perdita di questo nucleone eccedente avviene dunque con relativa facilità. Analogamente, strutture con un nucleone in meno rispetto al numero magico mostrano tendenza ad acquisirlo per conseguire la struttura più stabile in modo analogo a quanto avviene per i gusci elettronici.



EQUILIBRIO SECOLARE



GL'EQUILIBRIO TRA VELOCITA' DI FORMAZIONE E QUELLA
DI DECADIMENTO CONSENTE LA SOBRVVIVENZA DI
NUCLEI INSTABILI -

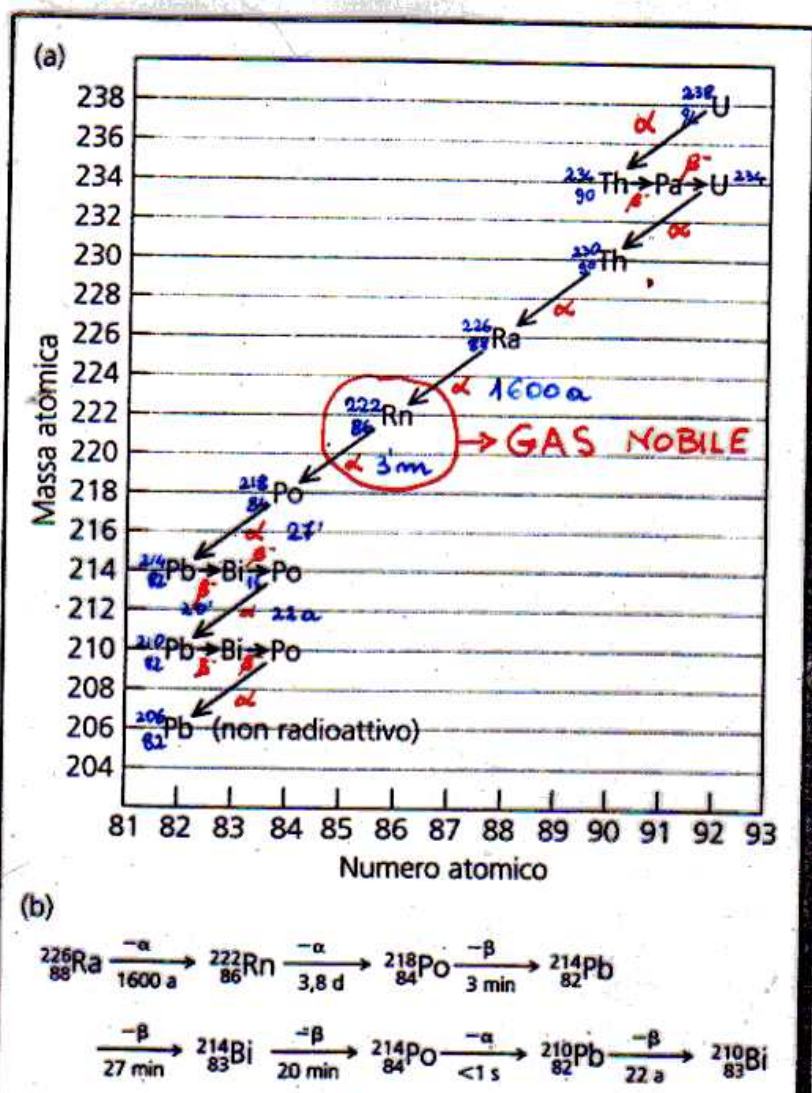


Fig 13.7.2 Equilibrio secolare della famiglia dell' ^{238}U .

LETTURA. QUANTI ANNI HA LA TERRA?

A questa domanda possiamo oggi dare una risposta molto precisa: 4,55 miliardi di anni. A stabilirlo è stato Clair Cameron Patterson un geochimico statunitense [(Patterson C., Tilton G., Ingraham M., *Age of Earth*, Science, **212**, 69-75 (1955)]. La datazione di reperti di vario genere ha aperto frontiere impensate a discipline scientifiche ed umanistiche. E' noto a tutti ad esempio che grazie al ^{14}C è oggi possibile datare reperti archeologici di origine animale o vegetale con grande precisione (orologio di Libby, App B.5.2). Una serie molto lunga di differenti isotopi permettono oggi di determinare con grande precisione epoca di formazione di rocce terrestri, lunari, meteoriti, ecc., con una tecnica denominata datazione radiometrica (o radiodatazione) che si fonda sul fatto che ogni isotopo ha un preciso tempo di vita ($t_{1/2}$) del tutto indipendente da fattori ambientali quali temperatura, reazioni chimiche e quant'altro. Il metodo ideato da Patterson per calcolare l'età della terra è una geniale applicazione della tecnica di radiotatazione sostenuta da una grande conoscenza geochimica. La realizzazione del progetto ha richiesto misure estremamente precise condotte in condizioni al limite dell'impossibile. L'idea di base del progetto si fonda sulle differenze di rapporto molare di 4 isotopi del Pb causata da trasformazioni radioattive. Uno di questi il ^{204}Pb giunge a noi nella medesima concentrazione con la quale è stato prodotto dall'esplosione della supernova originaria 4,55 miliardi di anni addietro. Per gli altri tre isotopi 206, 207, e 208 al quantitativo originario si sono nel tempo aggiunti i nuclei prodotti dal decadimento dei capostipite di tre differenti famiglie radioattive rispettivamente ^{232}Th , ^{238}U , ^{235}U attraverso numerose consecutive decomposizioni (il Pb è l'ultimo anello stabile della catena di isotopi radioattivi che dal capostipite conducono al Pb). Mentre i quantitativi di Pb originari rimangono costanti negli anni essendo il Pb un nucleo estremamente stabile ($t_{1/2}$ del ^{204}Pb 10^{17} anni) quelli del 206, 207, 208 formati dal decadimento crescono nel tempo. Soprattutto il 207 generato dall'isotopo del capostipite più abbondante ^{238}U . Il rapporto 207/204 è quindi un potenziale orologio capace di misurare il tempo dall'esplosione della supernova. L'ultimo ostacolo da superare per calcolare l'età della terra (e del sistema solare) è la determinazione del valore iniziale del rapporto molare 207/204, in altri termini quanto isotopo 207, direttamente formato dalla supernova, era inizialmente presente. Una serie di fortunate circostanze rende il problema risolvibile. La prima è che il Fe, a causa della sua stabilità, è un elemento di abbondanza relativa straordinaria nell'Universo (massimo rapporto $\Delta m/A$ §13.3 Fig 13.3.1 e 13.5.3). Per questo motivo alcune meteoriti sono praticamente ferro puro. La seconda è legata alle affinità elettive che permettono ad alcuni metalli di mescolarsi ad altri no. Il ferro ha una notevole affinità per il Pb, ma rifiuta di legarsi all' U. Nelle meteoriti di Fe di conseguenza è contenuto in discrete quantità il Pb, ma è del tutto assente l'U. In queste meteoriti, in mancanza dei nuclei di U progenitori di nuovo Pb, gli isotopi del Pb sono presenti nel medesimo rapporto molare originario. Il geniale progetto di Patterson fu di utilizzare meteoriti di Fe per misurare il rapporto isotopico originario. L'idea si scontrò con un problema tecnico così complesso che Patterson fu costretto ad accontentarla per lungo tempo.

Infatti le misure di grande precisione che gli servivano risultavano irrimediabilmente inficiate da quantità di Pb 'terrestre' che si infiltrava nei laboratori da ogni parte. C'era Pb nell'aria sui muri, nei recipienti, perfino nel corpo degli operatori (soprattutto nei capelli). L'eliminazione dell'inquinamento da Pb ha richiesto la costruzione di ambienti di lavoro completamente isolati. Solo così Patterson ha potuto ottenere dalle meteoriti di ferro il valore del rapporto originario, quello posseduto dagli isotopi del Pb nel momento in cui l'esplosione li disperdeva nello spazio.*

Patterson dedicò gli anni successivi alla scoperta (gli ultimi della sua vita) alla determinazione delle cause dell'avvelenamento da Pb che tanto aveva ostacolato la sua ricerca. Individuò nel $[Pb(C_2H_5)_4]$, piombo tetraetile, un composto organometallico aggiunto alle benzine come antidetonante, la causa del diffuso inquinamento ambientale. La scoperta fu fieramente boicottata dalle Compagnie Petrolifere; per fornire una prova definitiva Patterson analizzò i vari strati di una carota di ghiaccio artico. Dimostrò che la quantità di Pb saliva esponenzialmente dal 1924, anno in cui le benzine al Pb erano state messe in commercio. A seguito delle sue ricerche (anche se con notevole ritardo) nel 1986 le benzine al Pb venivano poste fuori commercio negli Stati Uniti prima e quindi nel resto del mondo. La continua ripetuta esposizione al Pb provoca una intossicazione che va sotto il nome di saturnismo (Saturno era il nome che gli alchimisti attribuivano al Pb). Causa nei soggetti interessati anemia, paralisi, danneggiamento al fegato, rene e soprattutto al sistema nervoso. La conseguente abnorme eccitabilità può sfociare in pazzia e schizofrenia. Molti pittori del passato a causa del prolungato contatto con colori a base di Pb ne sono probabilmente stati affetti ed all'avvelenamento da Pb potrebbero essere dovuti comportamenti al limite della follia di alcuni grandissimi pittori quali Caravaggio, Goya e Van Gogh.

**Possiamo immaginare, pur in assenza di un riscontro sperimentale, che tutti i sistemi planetari originati da supernove abbiano una loro caratteristica distribuzione isotopica che costituisca una sorta di carta di identità del sistema.*

APPENDICI

APPENDICE A

A.1 TERMODINAMICA CHIMICA – ENTROPIA ED ENERGIA LIBERA

Il 1° Principio della termodinamica stabilisce una sorta di equiparazione di tutte le forme di energia: possono trasformarsi l'una nell'altra, ma non possono essere create né distrutte (Principio della Conservazione dell'Energia). Esistono tuttavia numerosi processi che, pur soddisfacendo il 1° principio, non avvengono. Ad esempio il calore non passa mai da un corpo più caldo ad uno più freddo. Analogamente non sarà mai possibile trasformare interamente in lavoro il calore prelevato da una sorgente. Da questi e da altri esempi si evince che alcune trasformazioni sono irreversibili, avvengono cioè solo in un determinato verso. Il 2° Principio impone restrizioni alle trasformazioni energetiche, tali da suggerire che tra le varie forme di energia ci sia una sorta di gerarchia o 'grado di nobiltà'. E' sempre possibile trasformare interamente un'energia più nobile in una meno nobile, mentre le trasformazioni inverse non riescono mai ad essere realizzate quantitativamente. Possiamo pensare che l'energia totale di un sistema sia composta da due diversi contributi. Il primo (Energia libera) rappresenta la frazione nobile, quella cioè che possiamo interamente trasformare in lavoro utile. Il secondo è dovuto ad una energia 'incatenata' che, pur essendo presente nel sistema, non è possibile prelevare né tantomeno finalizzare alla produzione di lavoro. La termodinamica statistica collega la 'nobiltà' di un'energia con il suo grado di ordine, il degrado energetico con il suo disordine. Boltzman ha proposto un'equazione che riferisce il disordine (l'**entropia**) al n° di **microstati** che compongono un determinato **macrostato** del sistema. Il macrostato di un sistema è descritto dai suoi parametri fisici fondamentali: quantità di sostanza, Temperatura, Pressione. Un macrostato standard, per esempio, è un sistema composto da una mole di acqua, a 25 °C ed 1 atm di pressione. Il macrostato quantifica la energia totale di un sistema, ma non le molteplici modalità con cui essa può ripartirsi tra le molecole. I 'quanti' di energia possono essere distribuiti in un elevatissimo n° di modi differenti tra il N° di Avogadro di molecole del sistema al fine di realizzare il medesimo macrostato. Ognuna di queste differenti modalità di distribuzione corrisponde ad un **microstato**. Su questa premessa possiamo collegare entropia e numero di microstati di un macrostato mediante l'equazione di Boltzman:

$$S = k \ln(w) \quad (\text{A.1.1})$$

S = entropia; w = numero di microstati o di possibili distribuzioni delle energie tra le particelle. Per una trasformazione che comporti il passaggio da un macrostato di entropia S_1 con w_1 microstati ad un macrostato di entropia S_2 con w_2 microstati, avremo:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2/w_1 \quad (\text{A.1.2})$$

Il numero di microstati w è anche denominato **probabilità termodinamica** di un sistema. Cerchiamo di eseguire un piccolo calcolo di probabilità termodinamica

limitato ad un cristallo di soli 10 atomi allo zero assoluto. Esiste una sola possibile disposizione degli atomi per questo sistema assolutamente privo di energia, quindi un solo microstato ($w = 1$) cui corrisponde per la (A.1.1) una entropia $S = 0$. Il risultato costituisce il fondamento del Principio di Nernst noto anche come 3° Principio della Termodinamica: ***“l’entropia di un cristallo perfetto alla temperatura di 0 K è uguale a 0”***. Se ora forniamo al cristallo di 10 atomi un quanto di energia utile a far oscillare uno dei 10 atomi, il sistema potrà assumere 10 microstati, uno per ogni differente distribuzione del quanto di energia tra i 10 atomi. L’entropia S sarà quindi $S = k \ln(w) = S = k \ln 10$, certamente > 0 . Il n° di microstati cresce ancora per aggiunta di un secondo quanto di energia. Il calcolo combinatorio insegna che il n° di combinazioni di n elementi di classe k è : $C(nk) = n \times (n-1) \times (n-2) \times \dots \times (n-k+1) / k!$, cioè le combinazioni di 10 elementi a due a due è: $10 \times 9 / 2 = 45$. A queste ne vanno aggiunte 10 corrispondenti a microstati nei quali entrambi i quanti finiscono sullo stesso atomo, per un totale di 55. Appare evidente che l’aumento di quanti ovvero di energia del sistema comporta un rapido aumento del n° di microstati e quindi di entropia. Determinare le variazioni di entropia mediante la (A.1.2) è impresa estremamente ardua anche per sistemi contenenti un n° di molecole e di quanti di energia molto limitato. Il calcolo teorico del numero di microstati di sistemi reali con molti atomi e molti quanti di energia, diventa di fatto impossibile per sistemi macroscopici. Esiste tuttavia una relazione empirica che permette di calcolare le variazioni di entropia mediante semplici misure sperimentali. La variazione di entropia associata ad una trasformazione è infatti pari al rapporto tra il calore scambiato reversibilmente dal sistema (Q_{REV}) diviso per la temperatura T :

$$\Delta S = Q_{REV}/T ; \text{semplificato a volte in } \Delta S = Q/T ; \quad (A.1.3)$$

L’unità di misura SI, usata per quantificare la variazione di entropia delle reazioni è $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, sono anche utilizzate le unità entropiche (ue) pari a $\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.



Fig A.1.1 Rappresentazione della variazione di entropia di un sistema cui viene ceduto del calore secondo le due concezioni statistica e termodinamica.

La (A.1.2) e (A.1.3) sono entrambe valide, la prima equazione ha un valore prettamente teorico, mentre la seconda ha un grande valore pratico.

$$\Delta S = Q_{REV}/T = k \ln w_2/w_1 \quad (A.1.4)$$

E' importante rimarcare che la medesima quantità di calore scambiato Q_{REV} può avere effetti notevolmente differenti sull'incremento di entropia (Q_{REV}/T). Se irrompe in un ambiente molto ordinato (bassa temperatura) provoca forte incremento di entropia, in un ambiente già molto disordinato (alta temperatura) apporta un incremento minimo. Non si può, infatti, incrementare più di tanto il disordine di un ambiente fortemente disordinato (Fig A.1.1). La permanenza di un bambino vivace in un salotto ordinato, causa danni ben maggiori di quanto possa fare lo stesso bambino in una stanza nella quale ha già 'operato' per un paio di ore!

La definizione statistica dell'entropia permette di utilizzare il 2° Principio per prevedere il decorso spontaneo delle trasformazioni: **“Le trasformazioni procedono sempre nel verso che causa un aumento di probabilità termodinamica ovvero di entropia dell'universo”** o anche **“l'entropia di un sistema isolato (adiabatico) non può diminuire”** in realtà essa aumenta se la trasformazione è irreversibile e resta costante se è reversibile. Il medesimo carattere predittivo sul verso di una trasformazione chimica è contenuto nel valore delle costanti di equilibrio K . Infatti i due parametri K e ΔS_{UN} sono legati da una precisa relazione matematica (A.5.6). Esistono modi apparentemente differenti di enunciare il 2° Principio. Ne ricordiamo i due più noti:

- 1) **Non è possibile fare passare il calore da un corpo più freddo ad uno più caldo (Clausius);**
- 2) **Non è possibile trasformare tutta l'energia termica in energia meccanica (Carnot).**

È possibile dimostrare la sostanziale equivalenza di tutte queste enunciazioni.

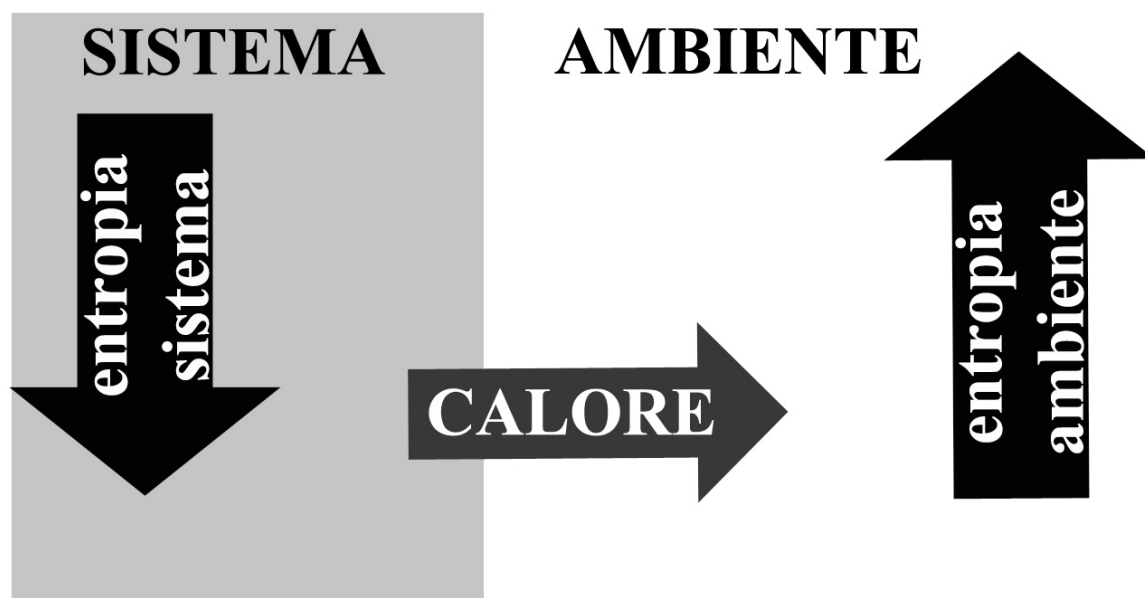
A.2 ENTROPIA E REAZIONI

Le reazioni chimiche sono il risultato di rottura e/o di formazione di legami. Questo ovviamente comporta variazioni nel n° di molecole del sistema e quindi dei ‘gradi di libertà’. Imporre legami tra entità separate comporta aumento di ordine ($\Delta S < 0$), rompere legami aumento di disordine ($\Delta S > 0$). Sulla base del II Principio sembrerebbe che dovessero essere spontanei solo i processi ‘dissociativi’ (rottura di legami) perché solo questi determinano aumento di entropia di un sistema. In realtà la formazione di legami dà origine a due differenti variazioni entropiche. La prima è relativa al sistema all’interno del quale la formazione di “vincoli” abbassa l’entropia. La seconda riguarda l’ambiente nel quale si riversa una quantità di energia termica pari al guadagno di energia elettronica conseguente il trasferimento di e^- dagli orbitali di non legame degli atomi non legati (meno stabili), agli orbitali di legame degli atomi legati (più stabili). La variazione di entropia dell’universo è la somma delle due componenti:

$$\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB} \quad (A.2.1)$$

In altre parole perché un processo di aggregazione (formazione di legami) sia spontaneo la reazione deve essere esotermica. Il calore trasferito all’ambiente nel corso della reazione deve determinare in esso un aumento di entropia maggiore del decremento di entropia del sistema. Queste regole sono del tutto generali, valide anche per organismi biologici. Una cellula, ed in misura anche maggiore un insieme di cellule, deve mantenere un elevatissimo livello di ordine interno per sopravvivere. Esistono infatti una miriade di differenti modalità per scardinare la funzionalità di un sistema, ma solo una (o almeno solo pochissime) che gli permettono di conservare la propria efficienza. Per preservare la propria ordinata organizzazione gli organismi devono ‘scaricare’ entropia nell’ambiente, in maniera non dissimile alla massaia che per mantenere l’ordine di casa deve spazzare fuori i rifiuti. L’incremento di entropia dell’ambiente è il prezzo da pagare, per mantenere elevato l’ordine funzionale di un sistema.

A.3 SCHEMA DI VARIAZIONI ENTROPICHE IN REAZIONI DI AGGREGAZIONE



Per una reazione spontanea di aggregazione ($\Delta S_{\text{SIST}} < 0$), deve liberarsi calore dal sistema verso l'ambiente così che ΔS_{AMB} (positivo) $> -\Delta S_{\text{SIST}}$ e quindi $\Delta S_{\text{UN}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} > 0$.

A.4 ENERGIA LIBERA (FUNZIONE DI GIBBS)

Il ΔS_{AMB} , per le reazioni esotermiche, altro non è che Q/T cioè il rapporto tra la quantità di calore ceduto dal sistema diviso per la temperatura dell'ambiente che lo assorbe; quindi per una trasformazione a P costante possiamo dire che:

$\Delta S_{AMB} = -\Delta H_{SIST} / T$. Sostituendo nella (§A.2.1) otteniamo:

$$\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} - \Delta H_{SIST} / T \quad (A.4.1)$$

Moltiplicando per T e cambiando di segno:

$$-T \Delta S_{UN} = \Delta H_{SIST} - T \Delta S_{SIST} \quad (A.4.2)$$

Gibbs ha proposto di denominare $-T \Delta S_{UN}$ **variazione di Energia libera ΔG** , per cui la (A.4.2) può essere scritta come:

$$\Delta G = \Delta H_{SIST} - T \Delta S_{SIST}$$

o anche più semplicemente, sottintendendo che le variazioni sono riferite al sistema:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (A.4.3)$$

Il II Principio della Termodinamica impone che siano spontanei i processi nei quali $\Delta S_{UN} > 0$ e non spontanei quelli con $\Delta S_{UN} < 0$. Poiché $\Delta G = -T \Delta S$, per le reazioni a pressione costante possiamo sostituire il ΔG al ΔS_{UN} come parametro utile a prevedere la spontanea evoluzione di una trasformazione. Essendo T sempre positiva, dovranno essere:

spontanee le reazioni con $\Delta G < 0$ ($\Delta S_{UN} > 0$)

non spontanee le reazioni con $\Delta G > 0$ ($\Delta S_{UN} < 0$)

all'equilibrio le reazioni con $\Delta G = 0$ ($\Delta S_{UN} = 0$)

la variazione di energia libera ΔG è data dalla somma di un contributo entalpico, ΔH ed uno entropico, $-T \Delta S$. Il termine entalpico è diretta conseguenza della variazione di energia elettronica determinata dalla rottura o dalla formazione di legami. La formazione di legami tra atomi (o gruppi di atomi) precedentemente privi di vincoli abbassa contestualmente gradi di libertà cioè disordine (entropia) ed energia elettronica (entalpia) del sistema. Per quanto riguarda la equazione (§A.4.3), quindi possiamo prevedere che le reazioni che causano una riduzione nel numero di molecole (o più in generale di 'entità individuali') influenzino il termine entalpico ΔH ed il termine entropico $-T \Delta S$ in modo opposto abbassando il primo ed incrementando il secondo. A temperatura ambiente il termine entalpico è notevolmente più importante di quello entropico per cui risultano spontanei i processi

di formazione di legame. Ma ad alta temperatura è il termine entropico che prevale rendendo spontanei i processi dissociativi.

Lo stesso tema può essere esaminato, da un differente punto di vista, tenendo in considerazione il significato statistico di disordine attribuito all'entropia ed il II principio espresso come $\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB} > 0$ per le trasformazioni spontanee. Ricordando che l'aumento di disordine provocato da una quantità di calore Q è $\Delta S_{AMB} = Q/T$, vediamo che la medesima quantità di calore può provocare nell'ambiente enormi incrementi di entropia a temperature molto basse, oppure incrementi modesti ad alte temperature. Il trasferimento di calore ad un ambiente estremamente ordinato come quello che caratterizza le temperature più basse incrementa il disordine molto di più di quanto non faccia la medesima quantità di calore nell'ambiente 'disordinato' delle temperature più alte. Le reazioni esotermiche di formazione di legame determinano un decremento di disordine all'interno del sistema, ma il calore ceduto all'ambiente determina in esso un incremento di disordine. Se la temperatura dell'ambiente è bassa il ΔS_{AMB} sarà alto abbastanza da compensare l'abbassamento di entropia del sistema e la reazione sarà spontanea ($\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} + Q/T > 0$, nonostante $\Delta S_{SIST} < 0$), viceversa se la temperatura dell'ambiente è alta l'incremento di entropia sarà basso e la reazione sarà non spontanea ($\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} + Q/T < 0$, l'incremento di entropia dell'ambiente Q/T non è sufficiente a compensare il decremento di entropia del sistema). La conclusione è naturalmente identica a quella che avevamo precedentemente trovato sulla base della equazione (A.4.3), a bassa temperatura dominano le reazioni di associazione promosse dal fattore entalpico, ad alta temperatura prevalgono le dissociazioni per il contributo via via crescente del termine entropico.

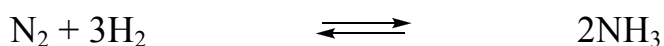
Su queste basi possiamo distinguere 4 categorie di trasformazioni:

- a) spontanee a tutte le temperature se $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$;
- b) spontanee solo a basse temperature se $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$;
- c) spontanee solo ad alte temperature se $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$;
- d) non spontanee a tutte le temperature se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$;

i corrispondenti equilibri sono due se consideriamo che il caso **c** rappresenta la reazione inversa di **b** e **d** l'inversa di **a**.

Calcoli esemplificativi

1) La sintesi di NH_3 dagli elementi ha luogo secondo la seguente reazione stechiometrica:



A 25 °C ed 1 atm. Il $\Delta H^\circ = -92,2$ kJ mentre il ΔS° è $-0,1989$ kJ/mol·K. L'energia libera sarà quindi:

$$\Delta G^\circ_{(25)} = -92,2 + 298 \times 0,1989 = -32,9 \text{ kJ/mol.}$$

Calcoliamo ora la temperatura per la quale sarà $\Delta G^\circ_{(T)} = 0$.

$$\Delta G^\circ_{(T)} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \Delta G^\circ_{(T)} \text{ sarà } 0 \text{ per : } T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 92,2 / 0,1989 = 465,7 \text{ K.}$$

A 1000 K avremo: $\Delta G^\circ_{(1000)} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -92,2 + (1000 \times 0,1989) = +106,7 \text{ kJ/mol}$; a 1000 K il ΔG° è positivo, la reazione non spontanea.

Se passiamo alla costante di equilibrio K° , ricordando che $\Delta G^\circ_{(T)} = -RT \ln K^\circ_{(T)}$, e risolvendo rispetto a K° avremo: $K^\circ_{(298)} = e^{\Delta G^\circ / RT}$.

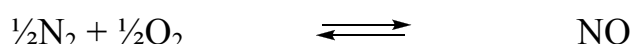
$$\text{A } 298 \text{ K, } 25^\circ\text{C, } K^\circ_{(298)} = e^{13,3} = 6,6 \cdot 10^5.$$

$$\text{A } 465 \text{ K, } 192^\circ\text{C, } K^\circ_{(465)} = e^0 = 1,00$$

$$\text{A } 1000 \text{ K, } 727^\circ\text{C, } K^\circ_{(1000)} = e^{-12,8} = 2,7 \cdot 10^{-6}$$

La reazione è spostata verso i prodotti a temperatura ambiente, circa a metà strada a 465 K, spostata verso i reagenti ad alta temperatura. Come riportato nel §11.6, industrialmente la sintesi di NH_3 viene realizzata a temperature intermedie come compromesso tra una più alta resa realizzabile a bassa temperatura, ed una più alta velocità di raggiungimento dell'equilibrio promossa dalla temperatura.

2) Un'importante fonte di inquinamento dell'aria, responsabile tra l'altro dello **smog fotochimico** e delle piogge acide, sono gli ossidi di azoto NO ed NO_2 (denominati NO_x). L'origine antropogenica più importante di questi inquinanti sono le reazioni di combustione eseguite all'aria, infatti alle alte temperature determinate dalla combustione, i gas dell'aria N_2 (78%) ed O_2 (21%) si combinano fra loro per dar luogo ad NO (successivamente ulteriormente ossidato ad NO_2) secondo la reazione:



$$\Delta H^\circ = +90 \text{ kJ/mol, } \Delta S^\circ = +0,012 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

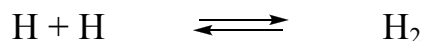
A temperatura ambiente $\Delta G^\circ_{(298\text{K})} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = +90 - 298 \cdot 0,012 = 86,4 \text{ kJ/mol}$, la reazione è non spontanea con una costante, a 25°C , $K^\circ = e^{\Delta G^\circ / RT} = 7 \cdot 10^{-16}$.

A 1000 K $\Delta G^\circ_{(1000)} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = +90 - T \cdot 0,012 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K} = +90 - 12 = +78 \text{ kJ/mol}$, $K^\circ_{(1000)} = e^{\Delta G^\circ / RT} = 8 \times 10^{-5}$.

A 1000 K la costante è ancora piccola, ma 11 ordini di grandezza più alta di quella a 25°C , sufficiente a generare una quantità potenzialmente nociva di NO .

Un altro aspetto interessante di queste reazioni è quello cinetico. La barriera di energia di attivazione è molto alta. Questo rende le reazioni a temperatura ambiente molto lente, mentre sono rapide le reazioni ad alta temperatura. Il tempo necessario per la formazione di NO ad alta temperatura è breve, mentre diventa estremamente lungo il tempo necessario per la sua decomposizione, una volta tornati a temperatura ambiente. In altri termini una volta formato ad alta temperatura NO resiste per un tempo molto lungo a temperatura ambiente in condizioni che sono lontane da quelle di equilibrio (§10.1).

3) La reazione di formazione di H_2 dagli atomi è fortemente esotermica:



$\Delta H^\circ = -436 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -0,25 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$, (valori costanti, pressochè indipendenti da T).

A 298 K, $\Delta G^\circ_{(298)} = -436 + 298 \cdot 0,25 = -361,5 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \Delta G^\circ_{(298)}/RT = -146 \text{ kJ/mol}$;
la reazione è spontanea con una costante pari a: $K^\circ_{(298)} = e^{146} = 2,5 \cdot 10^{63}$.

A 298 K, la reazione è fortemente spostata verso il prodotto.

A 1000 K $\Delta G^\circ_{(1000)} = -436 + 1000 \cdot 0,25 = -186 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ_{(1000)}/RT = -22,4$;
 $K^\circ_{(2000)} = e^{22,4} = 5,3 \cdot 10^9$. La reazione è ancora spostata verso il prodotto, ma un po' meno che a temperatura ambiente.

A 2000 K $\Delta G^\circ_{(2000)} = -436 + 2000 \times 0,25 = 64 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ_{(2000)}/RT = +3,85$;
 $K^\circ_{(2000)} = e^{-3,85} = 0,12$. La dissociazione predomina.

N.B. I $\Delta G^\circ_{(T)}$ per le varie temperature, vengono calcolati dall'equazione $\Delta G^\circ_{(T)} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ nell'approssimazione che ΔH° e ΔS° non varino con la temperatura.

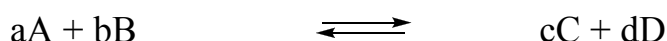
4) Utilizziamo in quest'ultimo esempio il ΔS_{UN} per prevedere la spontaneità. Il congelamento di una mole di H_2O è un processo esotermico caratterizzato da un $\Delta H = -6000 \text{ J/mol}$ (calore latente di fusione + 6.000J/mol). Nel processo di congelamento la variazione di entropia del sistema sarà:

$$\Delta S_{SIST} = \Delta H/T = -6.000/273 = -22 \text{ J/K}\cdot\text{mol}.$$

Quella dell'ambiente sarà invece incrementata dal calore sviluppato dalla reazione esotermica $\Delta S_{AMB} = 6.000/273 = +22 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$, se la temperatura dell'ambiente è di 273 K. In tali condizioni per la (A.1.5) $\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB} = -6.000/273 + 6.000/273 = 0$ il sistema è all'equilibrio. Se la temperatura dell'ambiente viene incrementata a valori maggiori di 273 K il valore assoluto di ΔS_{AMB} (positiva) < ΔS_{SIST} (negativa) e pertanto $\Delta S_{UN} > 0$, la fusione del ghiaccio è spontanea. Viceversa a temperature dell'ambiente inferiori a 273 K il valore assoluto di $\Delta S_{AMB} > \Delta S_{SIST}$ sarà quindi non spontanea la fusione, ma spontaneo il processo inverso di congelamento.

A.5 POTENZIALI CHIMICI

Una volta definita una certa reazione chimica ogni reagente e prodotto di reazione può essere visto come un contenitore di energia libera, cioè di energia potenzialmente utilizzabile per ottenere lavoro utile. Questa è una grandezza estensiva, aumentando la quantità di materia trasformata, aumenta anche la quantità di energia libera disponibile. **L'energia potenziale chimica molare standard** è la quantità di energia libera corrispondente alla trasformazione di una mole di sostanza. Tale energia libera è anche detta **potenziale chimico standard** della sostanza. Se facciamo riferimento ad un generico equilibrio:



il potenziale chimico di ognuna delle 4 sostanze specificate dalla equazione è una funzione delle caratteristiche chimiche e fisiche delle sostanze, della temperatura e della concentrazione, in accordo alle seguenti relazioni algebriche:

$$G_A = G_A^\circ + RT \ln [A]^a \quad \mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln [A]^a \quad (\text{A.5.1})$$

$$G_B = G_B^\circ + RT \ln [B]^b \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln [B]^b \quad (\text{A.5.2})$$

$$G_C = G_C^\circ + RT \ln [C]^c \quad \mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln [C]^c \quad (\text{A.5.3})$$

$$G_D = G_D^\circ + RT \ln [D]^d \quad \mu_D = \mu_D^\circ + RT \ln [D]^d \quad (\text{A.5.4})$$

Le espressioni (A.5.1-A.5.4) descrivono la relazione tra potenziale chimico (energia libera) e potenziale chimico standard (energia libera standard) per le 4 sostanze in equilibrio. I potenziali standard sono i valori di potenziale chimico che corrispondono a concentrazioni unitarie; dalle equazioni (A.5.1-A.5.4) infatti si deduce che a concentrazione unitaria di sostanza, il termine logaritmico si annulla rendendo i potenziali chimici uguali ai valori standard. Una scrittura più corretta delle (A.5.1-A.5.4) comporta la sostituzione della concentrazione con l'attività delle sostanze. Dal punto di vista termodinamico la concentrazione attiva (attività) di una sostanza è sempre leggermente inferiore alla concentrazione reale per cui l'attività a di una specie è data dal prodotto della reale concentrazione per un coefficiente di attività f sempre leggermente inferiore all'unità, ma che tende a diventare unitario a diluizione infinita, quando concentrazione ed attività di fatto coincidono:

$$a_A = f_A [A] ; a_B = f_B [B] ; a_C = f_C [C] ; a_D = f_D [D]$$

Le equazioni (A.5.1-A.5.4) stabiliscono che il valore di potenziale chimico di ognuna delle specie in equilibrio è dato dalla somma di due contributi, il primo è un valore standard indipendente dalla concentrazione legato alle caratteristiche intrinseche della sostanza e del particolare equilibrio cui partecipa, il secondo invece è legato, secondo una funzione logaritmica, alla concentrazione. Quest'ultimo contributo è pertanto = 0 a concentrazione attiva unitaria della specie; è maggiore di 0

per concentrazioni attive maggiori di 1; è negativo per valori di concentrazione inferiori all'unità, sino a raggiungere valori tendenti a – infinito per concentrazioni che tendono a zero.

Il ΔG di una reazione rappresenta la differenza tra la sommatoria delle energie libere dei prodotti meno la sommatoria delle energie libere dei reagenti:

$$\begin{aligned}\Delta G &= (\Sigma G_{PROD} - \Sigma G_{REAG}) = (G_C + G_D) - (G_A + G_B) = \\ &= G^\circ_C + RT \ln [C]^c + G^\circ_D + RT \ln [D]^d - G^\circ_A - RT \ln [A]^a - G^\circ_B - RT \ln [B]^b = \\ &= (G^\circ_C + G^\circ_D) - (G^\circ_A + G^\circ_B) + RT \ln \{[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b\} \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \{[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b\} \quad (\text{A.5.5})$$

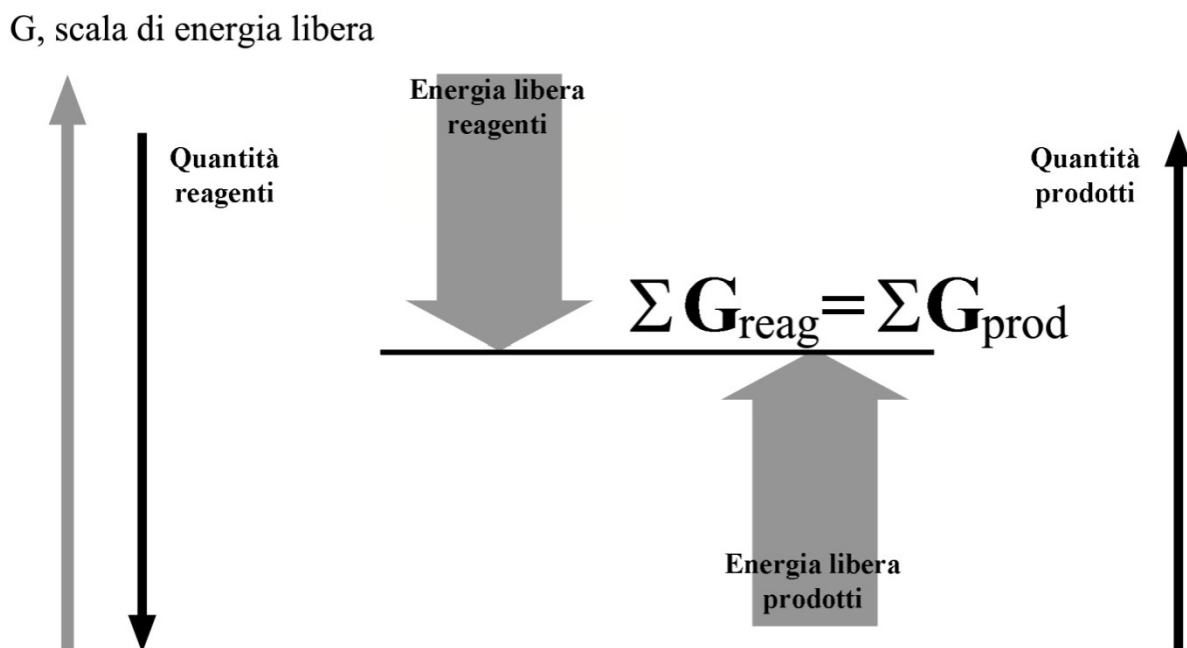
Il termine logaritmico della (A.5.5) ha una formulazione algebrica identica a quella della costante di equilibrio K° , assume tuttavia in questo contesto un significato più generale in quanto la espressione (A.5.5) è valida anche per sistemi lontani dalle condizioni di equilibrio. Possiamo indicare il termine $[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$ con **Q° quoziente di reazione**. La (A.5.5) pertanto può essere scritta come:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q^\circ; \text{semplificato (vedi nota) in } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q; (\text{A.5.6})$$

Q° è differente da K° per sistemi che non siano all'equilibrio, diventa uguale a K° quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio. Per un sistema in equilibrio Q° deve essere uguale a K° mentre ΔG deve essere uguale a 0. La (A.5.6) quindi diventa:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K^\circ \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K^\circ \quad (\text{A.5.7})$$

E' possibile prevedere il verso secondo il quale una reazione evolve verso l'equilibrio dal raffronto dei valori di Q° con K° . Se $Q^\circ < K^\circ$ la reazione tende a decorrere da sinistra verso destra (verso i prodotti), se $Q^\circ > K^\circ$ la reazione tende a decorrere da destra verso sinistra (verso i reagenti), ovviamente se $Q^\circ = K^\circ$ la reazione è all'equilibrio. Il decorso di una reazione si arresta nel momento in cui la sommatoria dei potenziali chimici dei reagenti diventa uguale alla sommatoria dei potenziali chimici dei prodotti. Come abbiamo visto questi potenziali dipendono dalla concentrazione della specie in oggetto (A.5.1 - A.5.4), nel corso di una reazione che evolva dai reagenti verso i prodotti i potenziali chimici dei reagenti decrescono quelli dei prodotti aumentano, sin quando reagenti e prodotti non presentino il medesimo potenziale chimico sin quando cioè $\Sigma G_{REAG} = \Sigma G_{PROD}$ e quindi $\Delta G = 0$.



Schema A.5.1 Descrizione della variazione di energia libera in una reazione: l'energia libera dipende dalla quantità come tutte le proprietà estensive, pertanto la reazione troverà l'equilibrio quando l'energia libera dei reagenti eguaglierà quella dei prodotti.

NOTA La costante di equilibrio K sulla base della definizione data dalla legge di Guldberg e Waage (10.1.5) ha le dimensioni di una concentrazione elevata a $\Delta n = (c+d) - (a+b)$. Nella (A.5.7), come argomento di logaritmo, essa deve essere sempre adimensionale (come Q). La cosiddetta costante termodinamica K° è numericamente uguale a K , ma dimensionalmente diversa in linea di principio perché nella espressione della K° ogni concentrazione (attività) è divisa per la concentrazione standard presa uguale ad 1 mole/L. Questa scelta trasforma le concentrazioni, e di conseguenza le K° , in numeri puri a prescindere dal valore di Δn . Le stesse considerazioni valgono per Q e Q° .

Risulta molto istruttiva l'analisi della correlazione tra variazione di energia libera e composizione percentuale della miscela di reazione. All'uopo vengono utilizzati particolari grafici tridimensionali, nei quali vengono riportati sull'ordinata di sinistra la energia libera standard di reagenti, su quella destra quella dei prodotti, in ascissa la composizione percentuale della miscela di reazione variabile nei due versi da 0 a 100 (e viceversa). In Fig A.5.1 viene riportata come esempio un curva di correlazione energia libera vs composizioni % di un generico reagente e di un generico prodotto. La differenza di livello tra energia libera di reagente puro e prodotto puro è una costante pari al ΔG° della reazione. Il contributo entalpico all'energia libera delle

miscele varia linearmente con la percentuale di componente per cui la somma dei contributi entalpici darebbe luogo, in un diagramma tridimensionale entalpia vs composizione %, ad una sequenza di valori locati lungo un segmento rettilineo che unisce l'entalpia standard del reagente con quella del prodotto. Non è così per il termine entropico che presenta per le miscele una componente additiva dovuta al processo di mescolamento di reagente e prodotto. Esisterà una composizione intermedia cui corrisponde un incremento massimo della funzione entropica. A causa dell'incremento entropico la curva dell'energia libera presenterà un punto di minimo in corrispondenza dell'incremento massimo di entropia. La composizione cui corrisponde il minimo di energia libera sarà quella di equilibrio ($\Delta G = 0$). Si può anche dire che il valore massimo di entropia di mescolamento si raggiunge quando la sommatoria delle energie libere dei reagenti è ugual alla sommatoria dell'energia libera dei prodotti (Schema A.5.1).

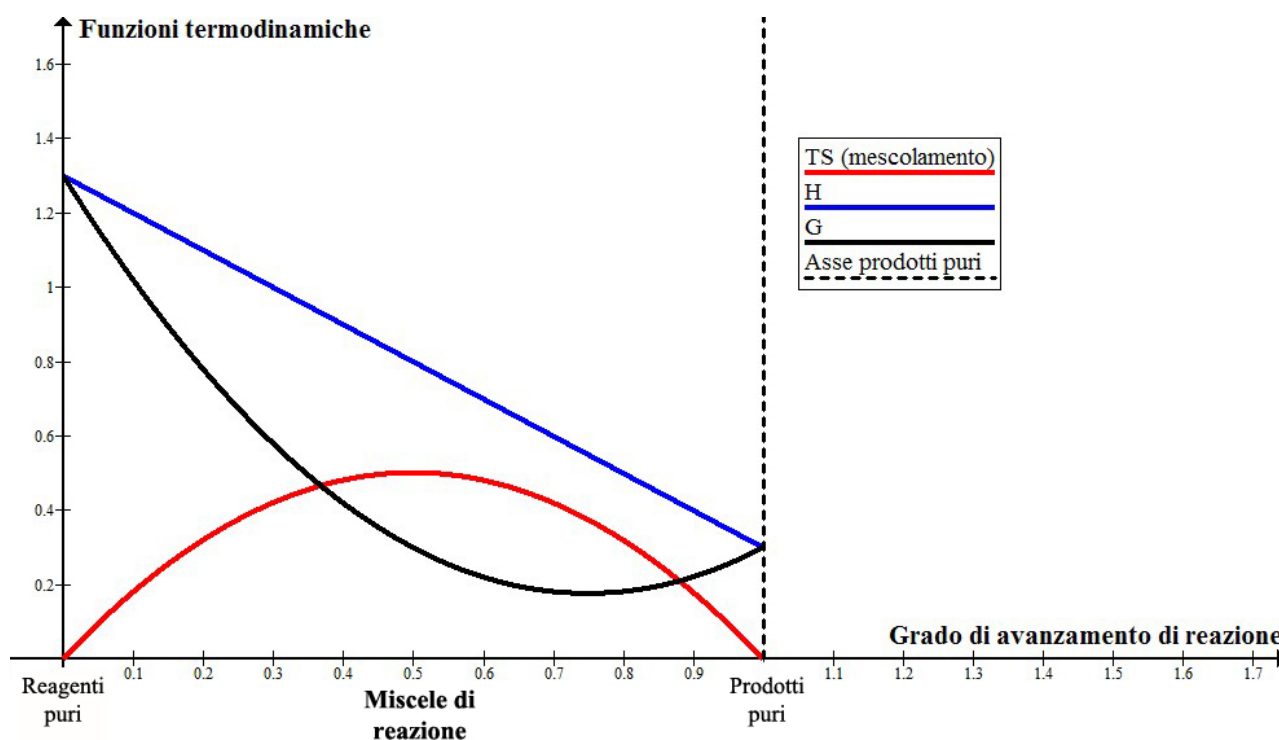


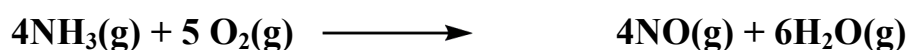
Figura A.5.1 Descrizione della variazione di energia libera in una reazione: l'energia libera dipende dalla quantità come tutte le proprietà estensive, pertanto la reazione troverà l'equilibrio quando l'energia libera dei reagenti eguaglierà quella dei prodotti.

A.6 ENERGIA LIBERA STANDARD DI FORMAZIONE

Analogamente a quanto detto per l'entalpia (§5.6), si definisce energia libera standard di formazione di un composto ΔG°_f , la variazione di energia libera conseguente alla formazione di una mole di composto nello stato standard a partire dagli elementi componenti nello stato standard. Valori di ΔG°_f molto negativi, caratterizzano i composti termodinamicamente più stabili, viceversa $\Delta G^\circ_f > 0$ contraddistinguono i composti meno stabili (vedasi nuovamente la Tab 5.6.1). Poiché l'energia libera è una funzione di stato possiamo utilizzare i ΔG°_f di reagenti e prodotti di una reazione per calcolare il ΔG°_r della stessa:

$$\Delta G^\circ_r = [\Sigma \Delta G^\circ_f(\text{PRODOTTI}) - \Sigma \Delta G^\circ_f(\text{REAGENTI})]$$

Ad esempio, per la reazione di combustione dell'ammoniaca:



a) PRODOTTI =	1) NO(g)	$\Delta G^\circ_f = +87 \text{ kJ/mol} \times 4 = +348 \text{ kJ/mol}$
	2) H ₂ O(g)	$\Delta G^\circ_f = -229 \text{ kJ/mol} \times 6 = -1374 \text{ kJ/mol}$

$$\Sigma \Delta G^\circ_f(\text{PRODOTTI}) = (4 \times 87) - (6 \times 229) = -1026 \text{ kJ/mol}$$

b) REAGENTI =	1) NH ₃ (g)	$\Delta G^\circ_f = -16 \text{ kJ/mol};$
	2) O ₂ (g)	$\Delta G^\circ_f = 0 \text{ kJ/mol}.$

$$\Sigma \Delta G^\circ_f(\text{REAGENTI}) = (4 \times (-16) + (0)) = -64 \text{ kJ/mol};$$

eseguendo quindi la differenza tra le due sommatorie si ottiene il ΔH° della reazione:

$$\begin{array}{ccccccc} \Delta G^\circ_r = & -1026 & - & (-64) = & -962 \text{ kJ/mol} \\ & \uparrow & & \uparrow & \\ \Delta G^\circ_r = & \Sigma \Delta G^\circ_f(\text{PRODOTTI}) & - & \Sigma \Delta G^\circ_f(\text{REAGENTI}) & \end{array}$$

L'energia libera largamente negativa indica che la reazione è spontanea.

APPENDICE B

B.1 PROFILO TERMODINAMICO DI UNA REAZIONE

Il profilo termodinamico di una reazione è un diagramma che riporta l'energia libera standard delle specie coinvolte in un equilibrio chimico nel corso delle trasformazioni che accompagnano il passaggio dei reagenti a prodotti e viceversa. Tali diagrammi riportano in ascissa una particolare coordinata definita **coordinata di reazione**, che può essere vista come il percorso progressivo che le molecole devono seguire passo dopo passo per realizzare la trasformazione chimica. Tale coordinata può essere percorsa in un senso ed in quello opposto senza apprezzabili variazioni. In ordinata del diagramma viene riportata l'energia libera standard che compete a reagenti, prodotti, e ad ognuna delle forme intermedie assunte dalle specie reattive in corso di trasformazione. I punti di partenza e di arrivo del diagramma definiscono rispettivamente l'energia libera standard dei reagenti e dei prodotti, i due punti corrispondono a minimi di energia potenziale ovvero a delle 'valli'. Il percorso termodinamico che congiunge le due valli non è un segmento rettilineo, bensì ondulato con almeno un picco di energia potenziale che viene a separare reagenti e prodotti (vedi Cap 10 e Fig 10.1.1). Di particolare rilievo è il valore del massimo di questa curva perché definisce l'energia libera standard di una specie di estremo interesse per definire la velocità con cui decorre una reazione chimica. Tale specie, denominata **complesso attivato** (*CA*) o anche **stato di transizione** (*ST*), a causa della sua grande instabilità può solo vivere un tempo brevissimo, ma svolge un ruolo fondamentale nel definire la velocità con cui ha luogo una reazione. L'estrema instabilità non consente di isolare e caratterizzare nei suoi dettagli strutturali lo *ST*, esso può essere visto come una specie intermedia tra reagente e prodotto (non più reagente e non ancora prodotto). Dal massimo di energia di questa specie transeunte immediatamente la trasformazione 'precipita' da uno dei due opposti versanti della montagna energetica per andare a ricostituire le specie stabili, ovvero reagenti o prodotti. Allo studente più attento non sarà sfuggita l'analogia tra questa curva e quella di cui abbiamo parlato in occasione degli equilibri chimici (Fig 10.1.1). Il profilo di reazione ivi rappresentato riportava una funzione energetica genericamente definita energia potenziale. Nei grafici del presente paragrafo utilizziamo una funzione energetica quale l'energia libera standard che descrive in maggior dettaglio l'energia potenziale chimica dei substrati. Così come precedentemente affermato il grafico ci permette di desumere tre parametri che sono di fondamentale importanza per la interpretazione cinetica e termodinamica della trasformazione. Il primo di essi è il ΔG° ovvero la differenza tra la sommatoria delle energie standard dei reagenti e la sommatoria delle energie standard dei prodotti, tale valore permette di stabilire quanto una reazione di equilibrio sia spostata verso i reagenti o verso i prodotti. Il ΔG° di fatto dipende dalla K secondo la relazione (A.5.7) che consente la mutua conversione dei due parametri. Il secondo, ΔG_I^\ddagger , rappresenta la differenza di energia libera standard tra il *ST* e reagenti. Tale parametro ha un significato cinetico perché determina il valore della costante cinetica della reazione che decorre da reagenti a prodotti. Il terzo parametro, ΔG_2^\ddagger , è la differenza di energia libera standard tra

prodotti e ST , analogamente al $\Delta G_1^\#$ esso determina il valore della costante cinetica del processo che decorre da destra verso sinistra. $\Delta G_1^\#$ e $\Delta G_2^\#$ rappresentano le energie libere di attivazione della reazione diretta e inversa, rispettivamente.

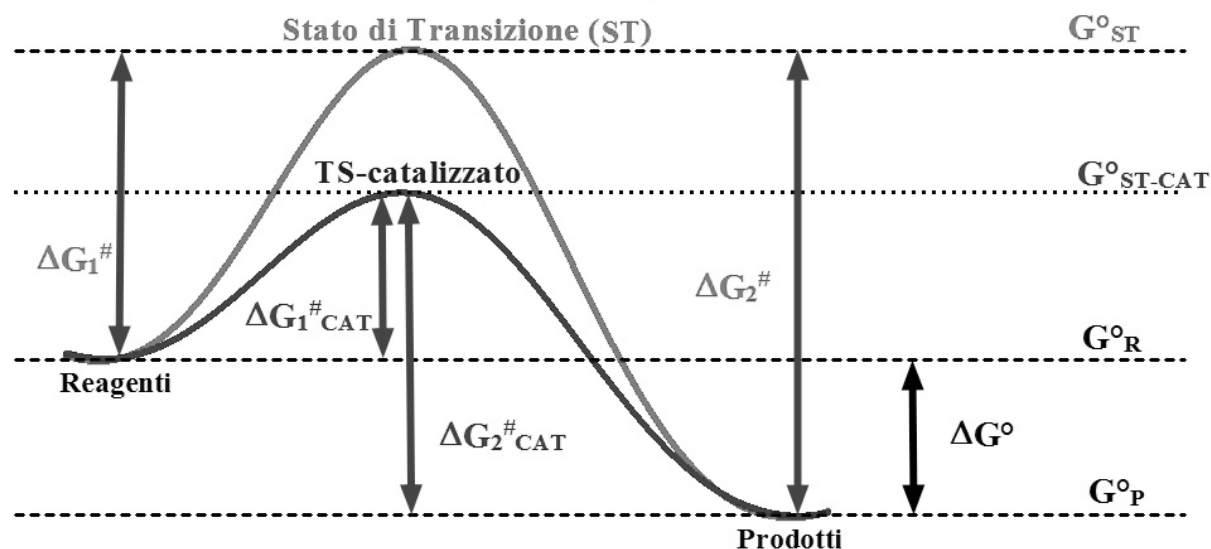


Fig B.1.1 Profilo di reazione.

E' opportuno sottolineare che ogni reazione chimica deve essere analizzata e studiata sotto due punti di vista. Il primo termodinamico energetico serve a stabilire quanto un equilibrio chimico sia spostato verso reagenti o prodotti. Un'adeguata risposta al problema è fornita dalla costante di equilibrio di una reazione, che altro non è che un modo per esplicitare la differenza di energia libera standard (ΔG°) tra reagenti e prodotti. Il secondo fondamentale aspetto di una reazione è quello cinetico, ovvero dell'insieme dei parametri che consentono di valutare le velocità con cui decorrono le reazioni dirette ed inverse e quindi il tempo necessario perché la reazione possa raggiungere le condizioni di equilibrio. La risposta al problema cinetico richiede una valutazione delle energie libere di attivazione ovvero della differenza di energia libera standard tra ST e reagenti (reazione diretta) e ST e prodotti (reazione inversa). L'estrema labilità dello ST , rende di fatto impossibile una diretta valutazione della sue caratteristiche strutturali. Notizie indirette su questa specie transeunte possono essere desunte solo da un attento studio cinetico delle reazioni che permette di avanzare ipotesi plausibili su quello che viene definito **meccanismo di reazione**. Una equazione chimica scritta nella usuale forma rappresenta un processo globale che spesso è il risultato di una serie di atti elementari più semplici. Descrivere il meccanismo di una reazione significa proporre una serie di atti elementari che consentirebbero ad una reazione di evolversi con leggi di velocità compatibili con quelle sperimentalmente osservate. Da quanto detto dovrebbe essere chiaro che la definizione del meccanismo di una reazione è un processo estremamente complesso che propone modelli di reazione sempre perfettibili. Nel corso del tempo e con il

progresso delle tecnologie i modelli vengono via via affinati e perfezionati nel tentativo di descrivere sempre più dettagliatamente un fenomeno che non sarà mai possibile studiare con l'accuratezza che contraddistingue, ad esempio, la struttura delle molecole.

B.2 TEORIA DELLE COLLISIONI E DELLA VELOCITÀ ASSOLUTA DI REAZIONE

‘...per le molecole, come per gli uomini, solo pochi di tanti incontri risultano determinanti’. (Arrhenius, 1889).

La teoria delle collisioni può essere oggi considerata il modello più semplice per interpretare il meccanismo di una reazione, o quantomeno uno degli atti elementari che concorrono al meccanismo globale. Secondo tale teoria perché due molecole possano reagire è necessario che collidano. L’urto tuttavia è condizione necessaria, ma non sufficiente perché la reazione abbia luogo. Infatti di tutte le collisioni provocate dalla agitazione termica solo un numero molto limitato dà luogo a reazione, è cioè un ‘urto efficace’. Esiste un’energia di soglia, corrispondente alla energia di attivazione, che le molecole collidenti debbono superare per trasformarsi in prodotto. La reazione tra NO₂ e CO può essere presa come esempio per comprendere ed applicare la teoria delle collisioni:



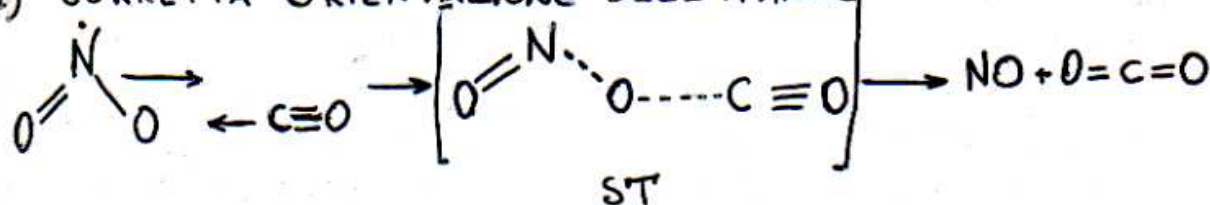
L’urto tra le molecole non corrisponde ad una collisione tra corpi rigidi. Le due molecole a seguito dell’urto spesso ‘rimbalzano’ conservando la propria quantità di moto quasi come se fossero sfere impenetrabili, ma possono a volte restare ‘incollate’ l’una all’altra per formare un’entità unica all’interno della quale avvengono profonde trasformazioni elettroniche, strutturali e probabilistiche. In quest’ultimo caso le molecole iniziano un percorso energetico ‘in salita’ lungo il quale la loro iniziale energia cinetica viene progressivamente a trasformarsi in energia potenziale della nuova entità generata dal collasso delle due molecole. Possiamo un po’ approssimativamente pensare che l’energia cinetica delle molecole serva in una prima fase a rompere, almeno parzialmente, i legami tra gli atomi delle molecole reagenti; ma, nello stesso momento in cui i legami tra reagenti si allentano, vengono anche a formarsi nuove interazioni che daranno poi luogo ai prodotti. Rottura e formazione di legami, infatti, non saranno mai processi del tutto separati (asincroni), anche se facendo riferimento alla Fig B.1.1, il percorso ascendente che porta dai reagenti al CA (ST) è principalmente caratterizzato da un indebolimento dei legami (aumento di energia elettronica) delle specie reagenti a spese dell’energia cinetica perduta nell’urto, mentre nel percorso discendente, la formazione dei nuovi legami è il processo dominante che produce un abbassamento di energia elettronica successivamente tradotta in energia cinetica dei prodotti. E’ chiaro tuttavia che essendo formazioni e rotture di legami processi che si realizzano contemporaneamente, l’abbassamento di energia elettronica determinato dalla formazione di ‘nuovi’ legami, sarà parzialmente destinato all’allentamento dei legami dei reagenti in procinto di rompersi. In altri termini il percorso in salita verso il CA (ST) potrà realizzarsi grazie all’apporto di energia cinetica delle collisioni, ma un

importante supporto energetico proviene dall'energia elettronica dei nuovi legami che cominciano già a formarsi immediatamente dopo l'urto.

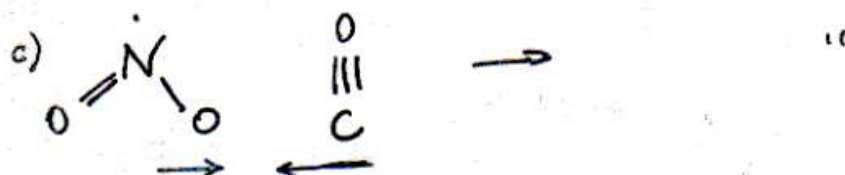
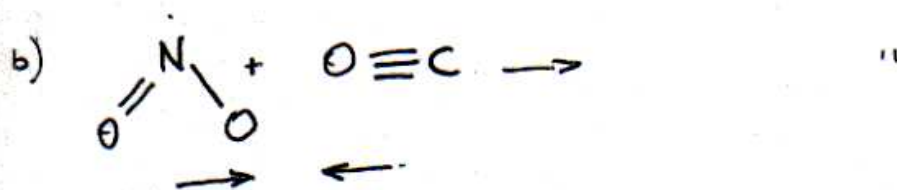
P (ARRHENIUS) - ΔS^\ddagger (EYRING) FACTORS (2)

$\text{NO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$

1) CORRETTA ORIENTAZIONE DELL'IMPATTO



2) NON CORRETTE ORIENTAZIONI:



E TANTE, TANTE ALTRE

LA GEOMETRIA DELL'IMPATTO IMPONE
UNA SEVERA LIMITAZIONE AGLI URTI CAPACI
DI DAR LUOGO A REAZIONE

Fig B 2.1 Orientazione ed urti efficaci.

La precedente discussione apre la porta ad una visione più complessa dell'atto reattivo e degli **urti efficaci**. Non è solo un fattore energetico quello che può determinare l'efficacia di un urto. Già Arrhenius, primo propositore della teoria degli urti, si era accorto che il numero di urti efficaci per alcune reazioni risultava di gran lunga inferiore a quello prevedibile sulla base di una distribuzione statistica di energia cinetica tra le molecole reagenti (curva di Boltzmann). Abbiamo già visto che è possibile prevedere statisticamente il numero di molecole che, ad una certa temperatura T , possano acquisire una energia superiore ad un valore di soglia prefissato. Stabiliti i valori di E_{att} (energia di soglia) e T la frazione di molecole che possiede energia superiore al valore prefissato è:

$$N^* = N_{TOT} e^{-E_{att}/RT} \quad (B.2.1)$$

con N^* molecole con energia $E > E_{att}$ valore di soglia, ed N_{TOT} = molecole totali; da cui:

$$N^*/N_{TOT} \text{ (frazione molare)} = e^{-E_{att}/RT} \text{ (fattore di Boltzmann)} \quad (B.2.1a)$$

Secondo questa interpretazione la costante di velocità di una reazione e la sua dipendenza dalla temperatura potrebbe essere ottenuta moltiplicando il numero di collisioni per unità di tempo e di volume (Z) per il fattore di Boltzmann

$$k = Z e^{-E_{att}/RT} \quad (B.2.2)$$

In realtà l'analisi di numerose reazioni ha dimostrato che le costanti di velocità misurate sono di gran lunga inferiori a quelle calcolate secondo la (B.2.2). Questo è stato attribuito al fatto che è necessario introdurre un fattore correttivo probabilistico P , detto anche fattore sterico, che può assumere valori sino a 10^{-8} volte inferiori ad 1. Per tale motivo nella equazione (B.2.2), al n° di collisioni Z si preferisce sostituire il '**fattore di frequenza**' A legato a Z dalla relazione: $A = P \cdot Z$. A assume molto spesso un valore notevolmente inferiore a Z , i due parametri sono comunque in stretta relazione e risultano entrambi dipendere in misura limitata dalla temperatura (con buona approssimazione sono spesso considerati indipendenti dalla temperatura). Il fattore P testimonia che un fondamentale requisito perché un urto sia efficace è la geometria con la quale esso ha luogo. La collisione, per poter dar luogo a un atto reattivo, richiede quindi due fondamentali requisiti: il primo è l'energia cinetica delle molecole che collidono, il secondo è la geometria di collisione ovvero la rispettiva orientazione delle molecole al momento dell'urto (Fig B 2.1). Con l'introduzione del fattore sterico P la (B.2.2) assume la forma classica dell'equazione di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_{att}/RT}; \ln k = \ln A - \frac{E_{att}}{RT} \quad (B.2.3)$$

Secondo tale equazione esiste una relazione lineare tra il $\ln k$ ed il reciproco della temperatura $1/T$. Questo significa che è possibile determinare sperimentalmente l'energia di attivazione E_{att} di una reazione riportando in grafico i valori dei logaritmi delle costanti di velocità misurate a varie temperature *vs* $1/T$. La pendenza della retta ottenuta sarà uguale a $-E_{att}/R$.

Un'equazione più rigorosa di quella ottenuta da Arrhenius sulla base della teoria degli urti è stata proposta Eyring (1935), sulla base di considerazioni teoriche che sono alla base della cosiddetta **teoria della velocità assoluta di reazione**. L'equazione di Eyring assume la seguente forma:

$$k = (kT/h) \cdot e^{-\Delta G^\# / RT}; \quad (\text{B.2.4})$$

e con $\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$;

$$k = (kT/h) \cdot e^{-\Delta H^\# / RT} \cdot e^{-\Delta S^\# / RT}; \quad \ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^\#}{R} \right) - \frac{\Delta H^\#}{RT}; \quad (\text{B.2.4a})$$

Confrontando l'equazione di Arrhenius (B.2.3) con quella di Eyring (B.2.4a) possiamo vedere come in quest'ultima il termine $\Delta H^\#$ sostituisce il termine E_a ed il termine $A=P \cdot Z$ (fattore di frequenza) sostituisce $(kT/h) \cdot e^{-\Delta S^\# / RT}$. La prima sostituzione non introduce una significativa variazione sul significato dell'equazione; infatti $\Delta H^\#$ non differisce molto da E_{att} . La sostituzione del fattore di frequenza ($A=P \cdot Z$) con $(kT/h) \cdot e^{-\Delta S^\# / RT}$, serve ad esplicitare meglio il significato entropico del fattore sterico P . Sappiamo che esso può subire variazioni enormi da reazione a reazione, influenzato da fattori di natura probabilistica (ovvero entropica) quali geometria d'urto, probabilità di trasferimento di energia dalle molecole oggetto dell'urto al complesso attivato e infine probabilità di ridistribuzione dell'energia fra le varie coordinate del complesso attivato.

La teoria della velocità assoluta di Eyring rappresenta certamente una evoluzione rispetto ad Arrhenius. Dal punto di vista sperimentale la equazione (B.2.4a) richiede di diagrammare i valori sperimentali delle costanti cinetiche ottenute a varie temperature con modalità leggermente differente rispetto alla (B.2.3). La equazione di Eyring prevede infatti una dipendenza lineare di $\ln(k/T)$ da $1/T$. La pendenza delle rette ottenute diagrammando $\ln(k/T)$ *vs* $1/T$ rappresenta il $-\Delta H^\# / R$ mentre il $\Delta S^\#$ è determinabile dalla intercetta della retta (più semplicemente il calcolo del $\Delta S^\#$ può essere effettuato introducendo nell'equazione (B.2.4a) il valore delle costanti e quello del $\Delta H^\#$), Fig B. 2.3.

1) TEORIA DELLE COLLISIONI (ARRHENIUS)

(1)

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-E_a/RT}$$

Z = FREQUENZA D'URTO

P = FATTORE PROBABILISTICO

SE Z FREQ. D'URTO VIENE CONSIDERATA INDIPENDENTE

DALLA T (IN REALTA' PRESENTA UNA DIPENDEN

DEBOLE RISPETTO AL TERMINE ESPONENZIALE

$e^{-E_a/RT}$) $P \cdot Z = A$ (APPROSSIMATIVAMENTE COST.)

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}; \ln k = \ln A - E_a/RT \quad (1)$$

(cost. ad ogni temp.)

2) TEORIA DELLA VELOCITA' ASSOLUTA DI REAZIONE (EYRING)

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (2)$$

ARRHENIUS

L'ANALISI COMPARATIVA MOSTRA LA SOSTANZIALE

EQUIVALENZA DEL TERMINE E_a/RT CON

$\Delta H^\ddagger/RT$. RICORDANDO CHE $A = P \cdot Z$ CON

Z COSTANTE (CIRCA) IL TERMINE PROBABILISTICO P VIENE A CORRISPONDERE AL TERMINE ENTROPICO

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

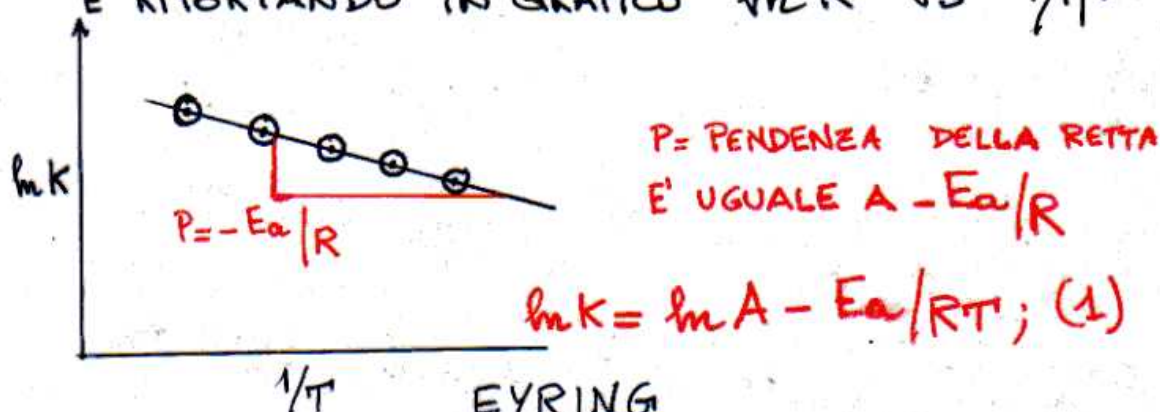
$k = \text{FREQUENZA D'URTO} \times \text{FATTORE ENERGETICO} \times \text{FATTORE PROBABILISTICO}$

Fig B.2.2. Teoria di Arrhenius e di Eyring a confronto (E_a in Fig = E_{att} nel testo).

ARRHENIUS

③

DAL PUNTO DI VISTA DELLA DETERMINAZIONE Sperimentale L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE DI ARRHENIUS SI PUÒ CONSEGUIRE MISURANDO LE COSTANTI DI VELOCITA' DI UNA REAZIONE A VARIE TEMP E RIPORTANDO IN GRAFICO $\ln K$ VS $1/T$



EYRING

L'EQUAZIONE DI EYRING RICHIEDE UNA MODALITA' DI TRATTAMENTO DEI RISULTATI Sperimentali LEGGERMENTE DIFFERENTE. ESISTE INFATTI SECONDO LA (2) UNA RELAZIONE LINEARE TRA $\ln \frac{K}{T}$ ED $1/T$



Fig B.2.3. Equazioni di Eyring ed Arrhenius: relazione lineare di $\ln k/T$ vs. $1/T$ e $\ln k$ vs. $1/T$ (E_a in Fig = E_{att} nel testo).

B.3 CATALISI E CATALIZZATORI

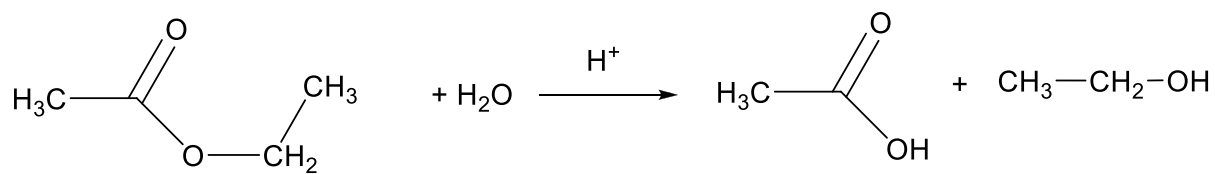
A conclusione di questo capitolo dedicato all'approfondimento termodinamico dei processi di trasformazione chimica, desideriamo focalizzare l'attenzione del lettore su un fenomeno che riveste importanza tecnologica e biologica fondamentale: la catalisi. Già nel §10.1, il fenomeno è stato succintamente descritto e collegato al diagramma noto come profilo di reazione (Fig 10.1.1 e B.1.1). Dal grafico si desume che è il ΔG ($G_P - G_R$) a determinare quanto la reazione sia spostata verso i reagenti o i prodotti. Ma un aspetto di enorme importanza applicativa per un equilibrio è il tempo necessario perché esso venga raggiunto, o, se si preferisce, le velocità con le quali procedono reazioni dirette o inverse. Tale tempo è rigorosamente dettato dalla energia libera di attivazione (ΔG^\ddagger) inteso come differenza tra energia libera di reagenti (o prodotti) ed energia libera dello stato di transizione *ST* (§ B.1). Per aumentare la velocità di una reazione, si può incrementare la temperatura, la teoria degli urti, infatti, stabilisce inoppugnabilmente che la barriera energetica che separa i reagenti dai prodotti, è superata da una più alta percentuale di molecole se viene incrementata l'energia cinetica. L'aumento di temperatura, tuttavia, può anche determinare un importante spostamento dell'equilibrio verso i reagenti se il processo è esotermico. Alla maggiore velocità, corrisponde in tal caso una minore resa (vedi processo Haber (11.6.5) con relativo esempio applicativo 1 di A.4). Un metodo più generale ed esente da conseguenze indesiderate per aumentare la velocità di una trasformazione chimica è quello di realizzare un percorso di reazione alternativo con una barriera energetica più bassa di quella naturalmente presente. Esistono, per ogni reazione, numerose sostanze, o materiali, capaci di promuovere questi cammini di reazione "agevolati". Tali sostanze sono definite catalizzatori. Vi sono molti modi mediante i quali i catalizzatori possono determinare incrementi della velocità di reazione, tutti hanno una comune caratteristica. Lo stato di transizione (*ST*) del processo catalizzato ha una minore energia di quello del processo non catalizzato. Una condizione necessaria perché una sostanza possa essere definita catalizzatore, è che essa non cambi il livello energetico di reagenti o prodotti e quindi non determini variazioni della costante di equilibrio.

Vengono comunemente distinte tre tipologie di **catalisi**: **omogenea**, **eterogenea** ed **enzimatica**. Si definisce omogenea, la catalisi nella quale il catalizzatore abbia la stessa fase della miscela di reazione. In tal caso il catalizzatore è solo una percentuale minima della massa totale; ogni singola molecola di catalizzatore, dopo aver promosso un atto reattivo, viene rilasciata rendendosi disponibile per un nuovo atto reattivo. Viene definito **numero di turnover** il numero di moli di substrato che una mole di catalizzatore può convertire prima di essere inattivato da inibitori del processo catalitico (nella catalisi enzimatica si definisce numero di turnover il numero di moli convertiti da una mole di enzima in un secondo). Un importante esempio della catalisi omogenea è il fenomeno responsabile del "buco nell'ozono" (vedi §11.7 ed E.2). Nella catalisi eterogenea il catalizzatore possiede una fase differente rispetto alla miscela di reazione. Il caso più comune è quello di

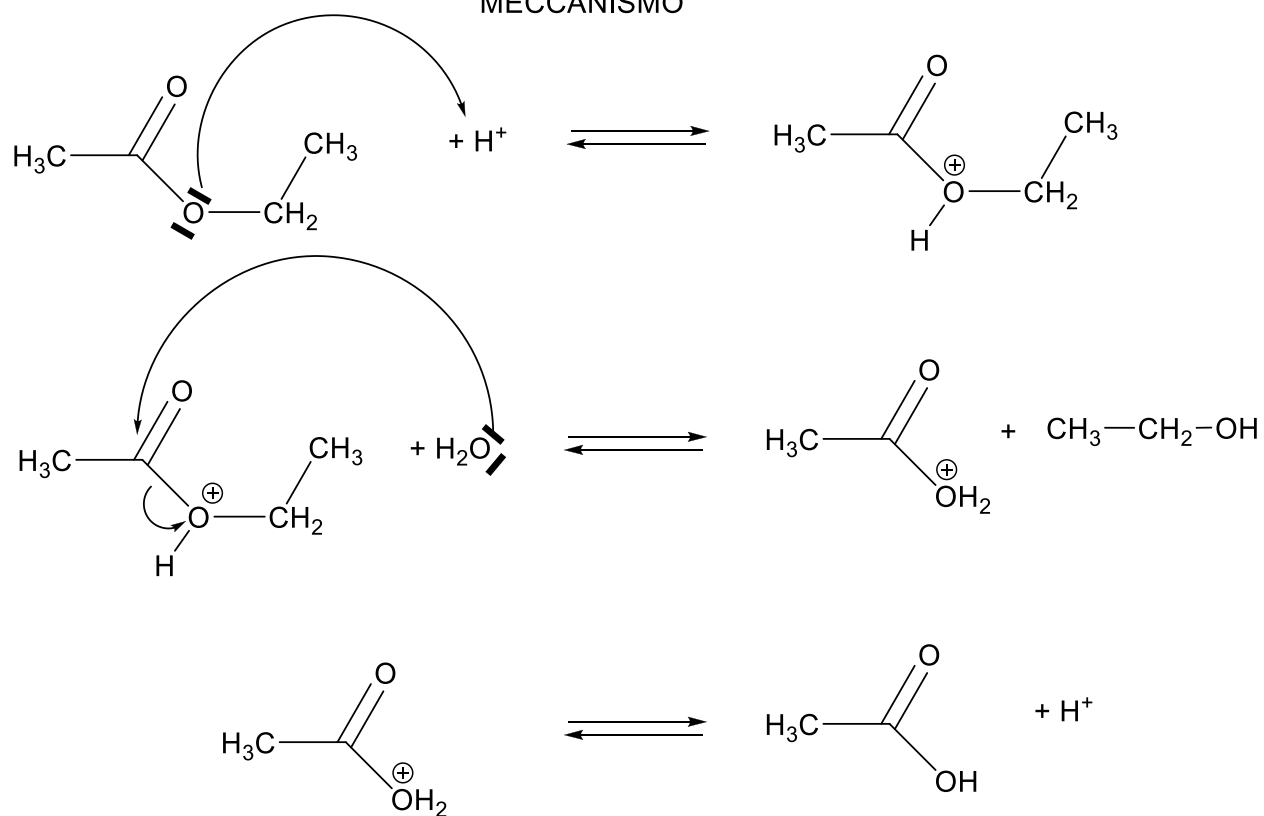
catalizzatori solidi di reazioni gassose o in soluzione. La catalisi si realizza mediante la formazione di un complesso intermedio tra substrato e parti specifiche (centri attivi) localizzate sulla superficie del catalizzatore. Gli atomi di superficie di un cristallo presentano infatti “insaturazioni” dovuti a numeri di coordinazione ridotti rispetto agli atomi interni. Molecole di substrato, adsorbite sui “centri reattivi”, assumono una maggiore propensione a reagire sia per ragioni elettroniche che per favorevoli geometrie di incontro imposte dall’adsorbimento (effetto templato, App D). Molte importanti processi industriali (Haber §11.6), ma anche il funzionamento delle marmitte catalitiche (§E.2) sono fondati sul fenomeno della catalisi eterogenea. La catalisi enzimatica è un fenomeno fondamentale dei processi biologici. Essa viene realizzata da particolari proteine, dette enzimi, il cui peso molecolare può variare dalle decine alle centinaia di migliaia di Dalton. La funzione di queste proteine è quella di catalizzare con elevatissima specificità ed efficienza alcuni fondamentali processi biologici. I substrati biochimici, possono dar luogo a numerose diverse trasformazioni, ma tra tutti, vengono selezionati pochissimi processi che negli organismi si ripetono con modalità identiche. Questo è possibile grazie agli enzimi che catalizzano unicamente le reazioni prescelte, annullando (quasi) la possibilità di indesiderate reazioni concorrenti. Grazie a questo “controllo cinetico” i sistemi biologici sintetizzano le molecole fondamentali alla loro esistenza, nonostante esse siano termodinamicamente sfavorite da una minore stabilità. E’ evidente quindi che la mancanza o la diminuita efficienza di un enzima, causa la patologia o la morte degli organismi viventi. Gli enzimi agiscono come qualsiasi altro catalizzatore, ma la tipologia della catalisi risulta in un certo senso intermedia tra omogenea ed eterogenea. Pur essendo la proteina in soluzione, per via dell’elevato peso molecolare, essa risulta quasi ferma costituendo quella che si definisce fase dispersa, stato con caratteristiche intermedie tra fase omogenea ed eterogenea. Gli enzimi, come tutte le altre proteine, sono costituiti da lunghe catene di amminoacidi (connesse mediante legame peptidico) ripiegate su se stesse, con “canali” di accesso che guidano i substrati verso il **sito attivo** dell’enzima (nei metallo-enzimi è un metallo) relegato all’interno della struttura proteica. Gli avvolgimenti proteici sono fondamentali per regolare l’accesso al sito attivo proteggendolo da reazioni indesiderate.

B.4 ESEMPI DI CATALISI E CATALIZZATORI

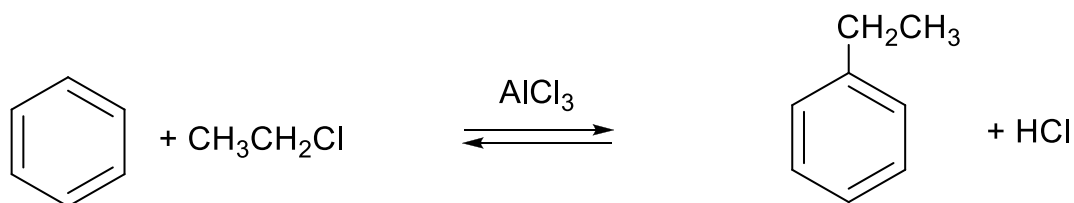
B.4.1 IDROLISI DELL'ACETATO DI ETILE



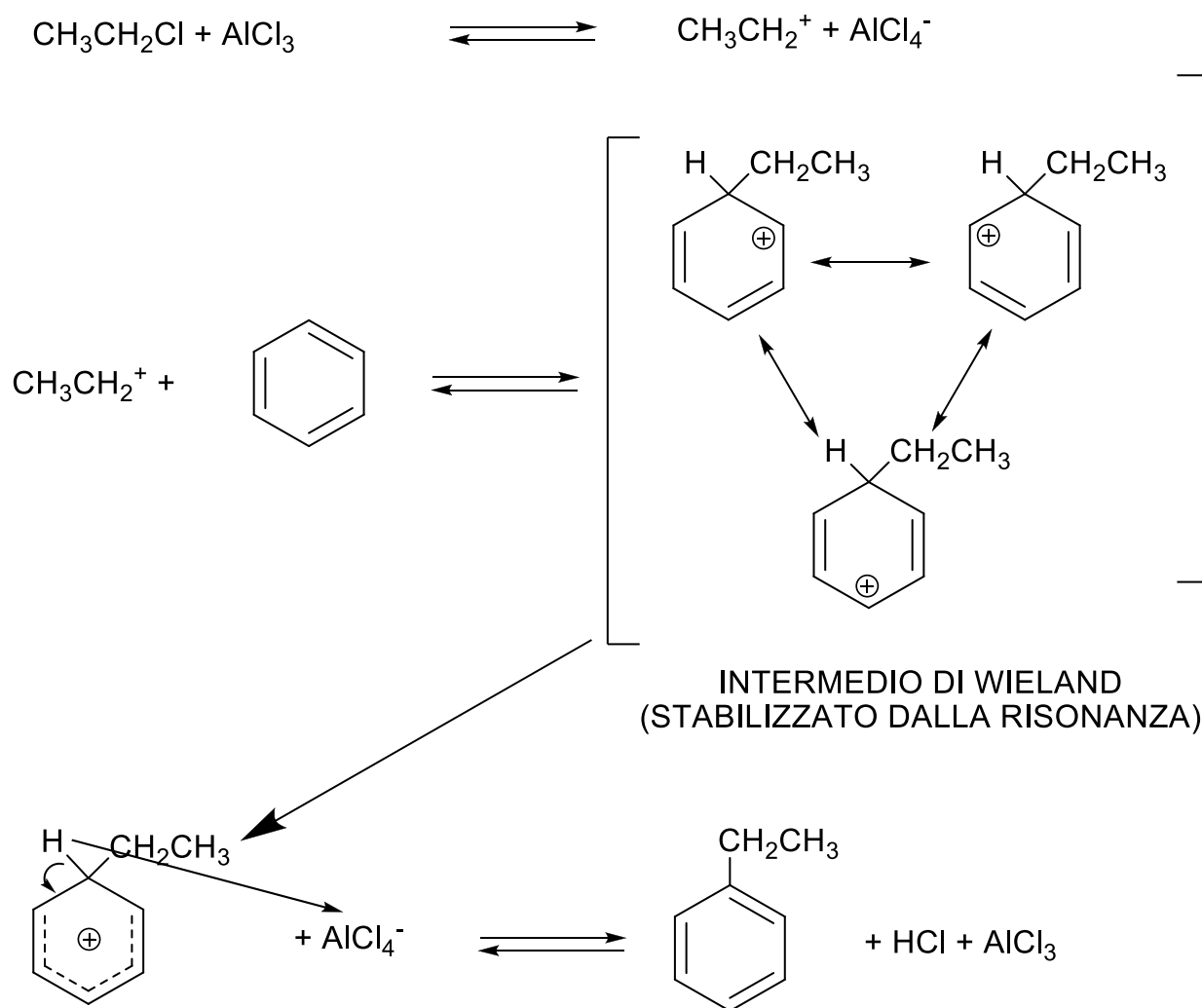
MECCANISMO



B.4.2 ALCHILAZIONE DI FRIEDEL-CRAFT



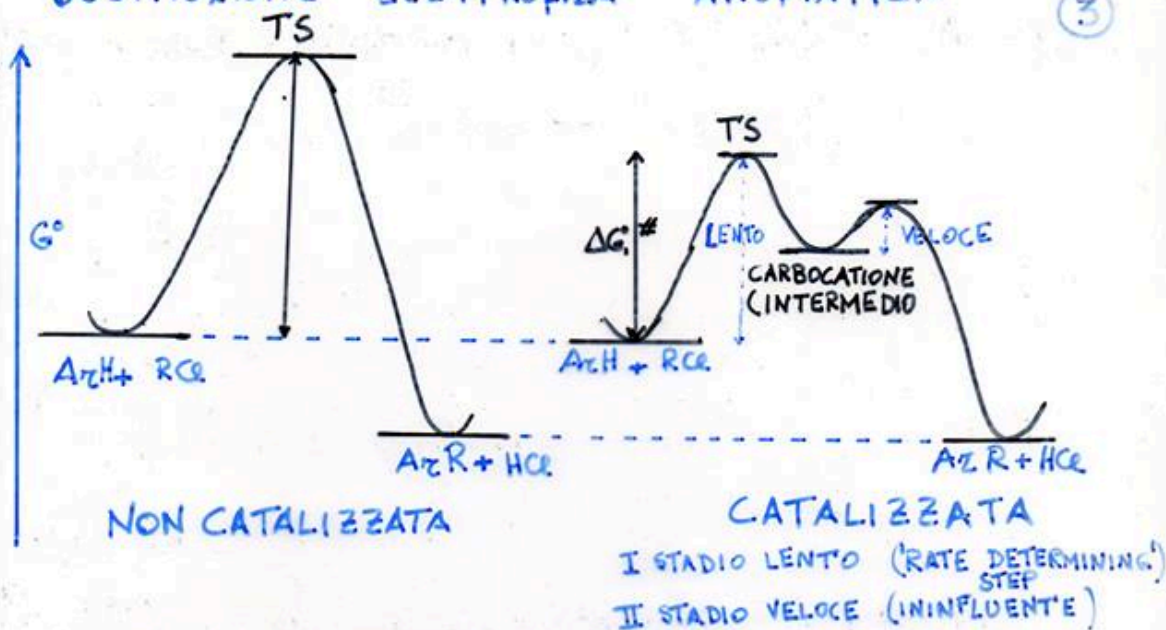
MECCANISMO



La delocalizzazione per risonanza della carica della carica del carbocatione (§6.3) (intermedio di Wiland) determina un forte incremento della velocità del processo.

SOSTITUZIONE ELETTROFILO AROMATICA

(3)

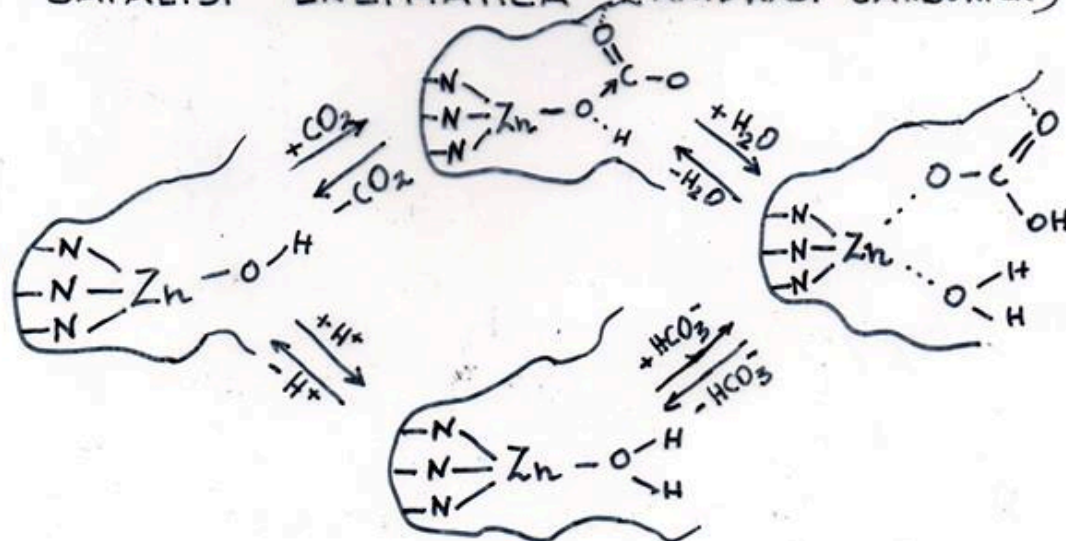


CATALISI ETEROGENEA

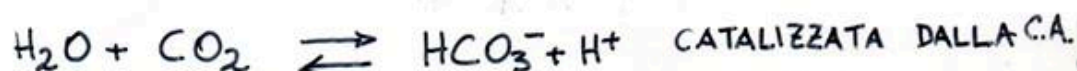


L'ADSORBIMENTO SUL CATALIZZATORE METALLICO INDEBOLISCE I LEGAMI H-H ED N≡N ABBASSANDO L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE.

CATALISI ENZIMATICA (ANIDRASI CARBONICA)

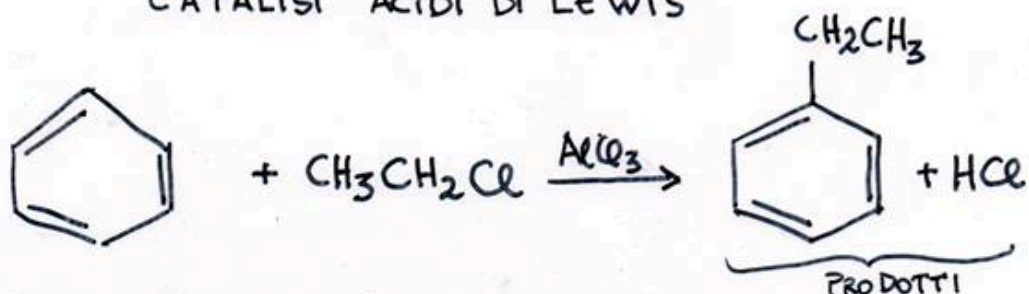


RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELLA REAZIONE:

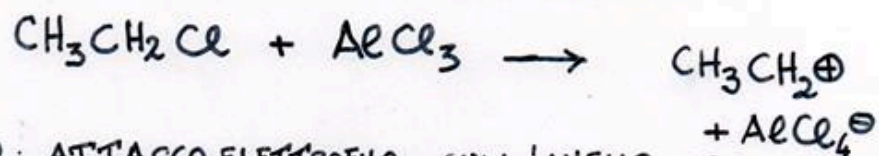


SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA (FRIEDEL-CRAFTS) ②

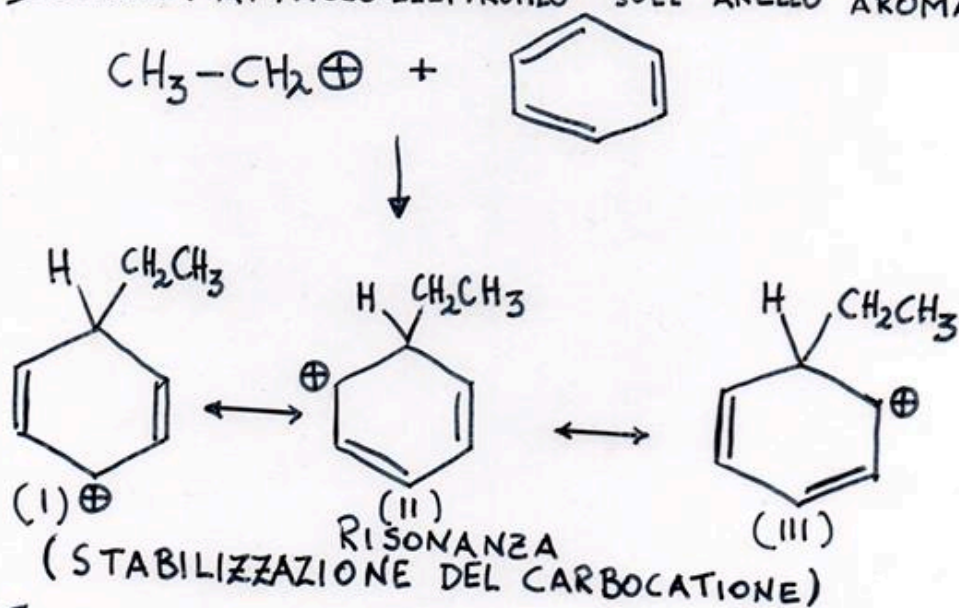
CATALISI ACIDI DI LEWIS



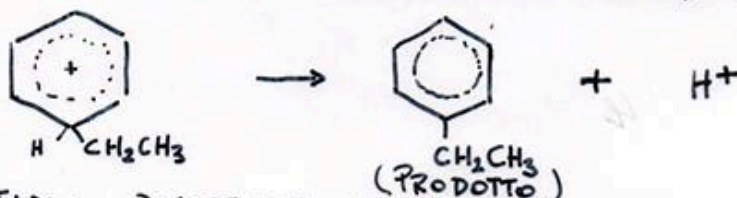
I STADIO: FORMAZIONE DEL CARBOCATIONE:



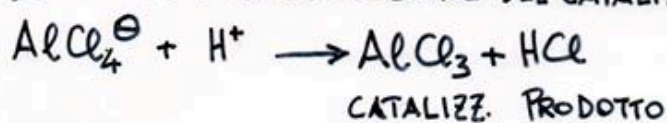
II STADIO: ATTACCO ELETTROFILO SULL'ANELLO AROMATICO:



II STADIO: ELIMINAZIONE DEL PROTONE:

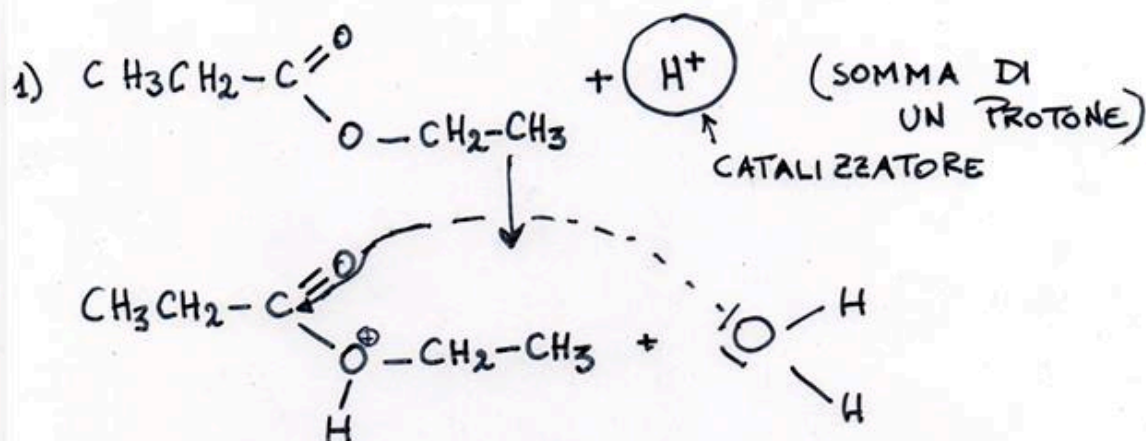
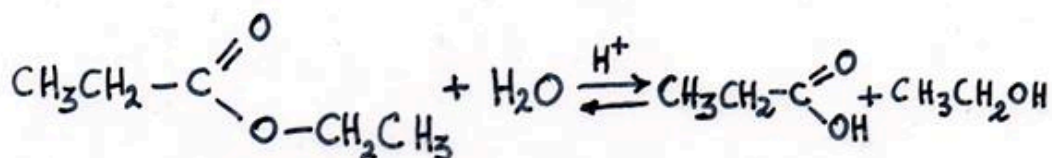


III STADIO: RICOSTITUZIONE DEL CATALIZZATORE

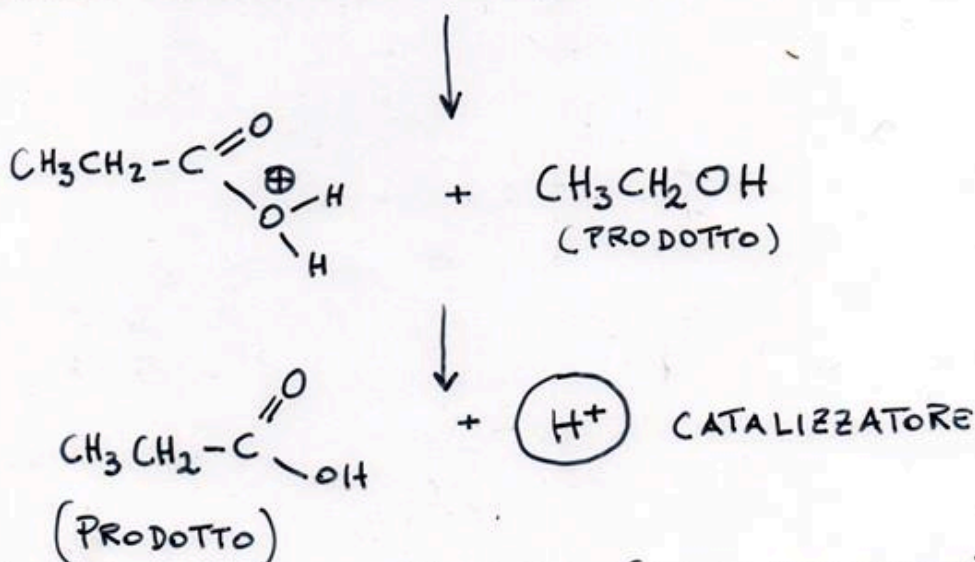


CATALISI OMOGENEA (IDROLISI-SAPONIFICAZIONE ESTERI)

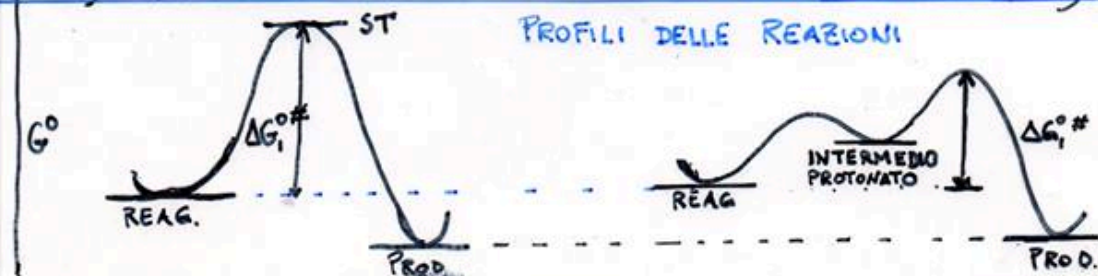
①



2) ATTACCO NUCLEOFILO DELL' H_2O SUL CARBOSSILE

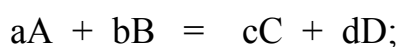


3) RILASCIO DEL PROTONE (CATALIZZATORE)



B. 5. 1 CINETICA CHIMICA

La termodinamica permette di stabilire il verso di una reazione chimica, non il tempo necessario al raggiungimento delle condizioni di equilibrio. Informazioni relative al tempo (o alla velocità di reazione) sono di competenza della CINETICA CHIMICA. In analogia al concetto fisico ($v = \Delta s / \Delta t$ velocità media, $v = ds / dt$ velocità istantanea), la velocità di reazione rappresenta la variazione di concentrazione nell'unità di tempo, la velocità istantanea sarà quindi dc / dt , cioè la variazione infinitesima di concentrazione in un tempo infinitesimo. Una volta definita l'equazione stechiometrica, la velocità istantanea v di reazione può essere espressa mediante la variazione di concentrazione di una qualsiasi delle specie reagenti o prodotte, riferita, per unificare il valore di v , allo specifico coefficiente stechiometrico:

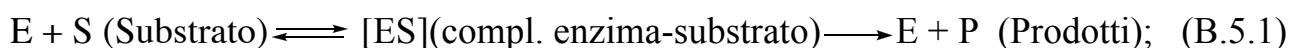


$$v = (-1/a) \cdot d[A]/dt = (-1/b) \cdot d[B]/dt = (1/c) \cdot d[C]/dt = (1/d) \cdot d[D]/dt;$$

Per convenzione si attribuisce il segno positivo alla velocità di scomparsa di un reagente e di formazione di un prodotto. I fattori che influenzano la velocità di un processo sono essenzialmente quattro: 1) natura e stato fisico dei reagenti; 2) temperatura; 3) concentrazione dei reagenti; 4) presenza di catalizzatori (o 'veleni' di catalisi). Lo studio cinetico di una reazione inizia con la determinazione della **legge cinetica (o di velocità)** di un processo. Tale legge non può in alcun modo essere dedotta dalla equazione chimica; essa può essere determinata solo sperimentalmente, *valutando la dipendenza della velocità dalla concentrazione di ognuno dei reagenti*. Per una reazione del tipo: $aA + bB + cC \longrightarrow$ Prodotti; la legge cinetica sarà una equazione del tipo: $v = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma$ con α , β e γ esponenti interi, frazionari o nulli di volta in volta determinati sperimentalmente ed in linea di principio diversi dai coefficienti stechiometrici a , b , c . La costante di proporzionalità k che quantifica le dipendenze dalle concentrazioni prende il nome di **costante di velocità**. I fattori esponenziali α , β e γ definiscono l'ordine della reazione relativamente ai reagenti A, B, C, rispettivamente. La somma $\alpha + \beta + \gamma$ definisce l'ordine complessivo della reazione.

Reazioni di ordine zero

Sono le reazioni che mantengono nel tempo la medesima velocità. L'interesse per queste reazioni deriva dal fatto che, in condizioni di 'saturazione', è l'ordine caratteristico delle reazioni enzimatiche. Secondo l'ipotesi di Michaelis e Menten l'andamento cinetico di queste reazioni è frutto di un preliminare rapido preequilibrio di associazione (regolato dalla costante K_m) tra l'enzima ed il substrato che produce il complesso enzima-substrato (ES) reale entità reattiva della reazione catalizzata:



A basse concentrazioni di substrato non tutte le molecole di enzima sono legate al substrato. In queste condizioni la velocità è proporzionale alla concentrazione di substrato perché il suo incremento sposta l'equilibrio verso il complesso enzima-substrato. Quando la concentrazione di substrato diventa abbastanza alta da saturare tutto l'enzima, la velocità del processo raggiunge (per quella concentrazione di substrato) un valore massimo costante (v_{\max}). La reazione del complesso enzima-substrato ES ha luogo con una cinetica del I ordine che comporterebbe progressiva diminuzione di velocità nel tempo. In realtà l'enzima rilasciato alla fine della reazione va immediatamente a riprendere una nuova molecola di substrato (in forte eccesso rispetto all'enzima) realizzando una situazione nella quale la concentrazione del complesso enzima-substrato resta costante nel tempo. La combinazione quindi del rapido preequilibrio seguito da una reazione del I ordine genera, in condizioni di saturazione, una cinetica di ordine 0 caratterizzata da una velocità che si mantiene costante (variazione di concentrazione di substrato lineare nel tempo). Per numero di turnover enzimatico (k_{cat}) si intende il numero di molecole di substrato trasformate in prodotto in un secondo a concentrazioni fisiologiche dell'enzima saturato. Per gli enzimi 'cataliticamente perfetti' quali anidrasi carbonica e superossidismutasi tale numero è dell'ordine di 10^9 unità trasformate al secondo. Questo valore è il limite imposto dalla velocità di diffusione dei reagenti e corrisponde ad una situazione nella quale il n° di atti reattivi è pari al n° di urti ($E_{\text{att}} = 0$, § B.4). In Fig B.5.1 è riportata una classica curva di dipendenza delle velocità di reazioni enzimatiche dalla concentrazione di substrato a concentrazione di enzima costante.

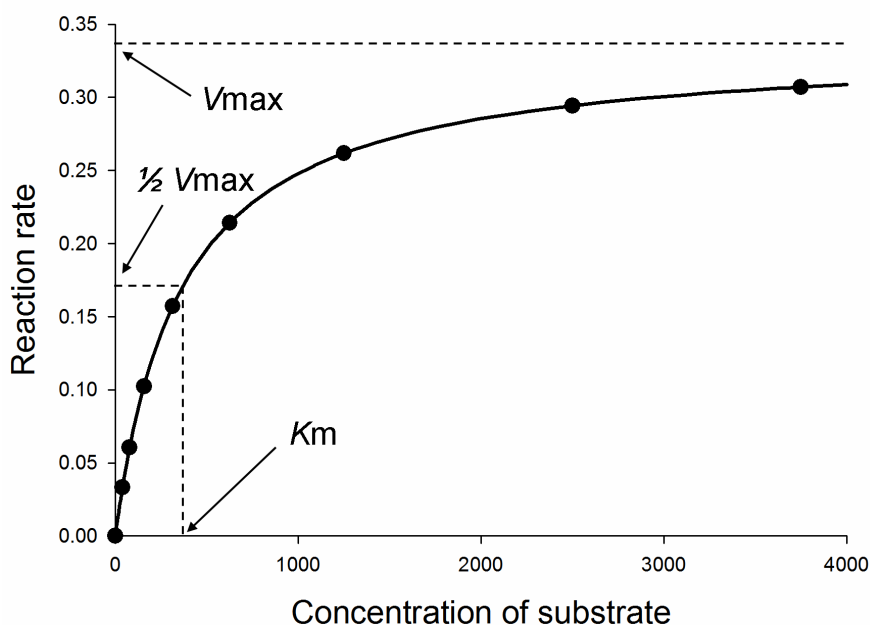


Fig B.5.1 Curva di saturazione di una reazione enzimatica: v_{\max} è la massima velocità (ordine 0) raggiungibile in condizioni di saturazione dell'enzima; la concentrazione di substrato necessaria per raggiungere una velocità pari a $\frac{1}{2} v_{\max}$, corrisponde alla costante di Michaelis (K_m). Il rapporto k_{cat}/K_m , incorporativo di affinità e potere catalitico di un enzima, è denominato **costante di specificità**; viene utilizzato per confrontare l'efficienza di enzimi diversi o dello stesso enzima con vari substrati.

Reazioni del I e II ordine

Per una reazione del tipo $A \longrightarrow B$ la velocità può essere descritta come:

$$v = -d[A]/dt = k \cdot [A]; \quad (B.5.2)$$

la (1) è una equazione differenziale a variabili separabili:

$-d[A]/dt = kdt$; integrando tra i limiti A_0 (concentrazione al tempo 0) ed A_t (concentrazione al tempo t):

$$-\ln [A]_t / [A]_0 = k t; \quad \ln [A]_t / [A]_0 = -k t; \quad (B.5.3)$$

in forma esponenziale: $[A]_t / [A]_0 = e^{-k t}$ o anche: $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k t}$; (B.5.4)

la rappresentazione grafica della equazione esponenziale è riportata in Fig B.5.2.

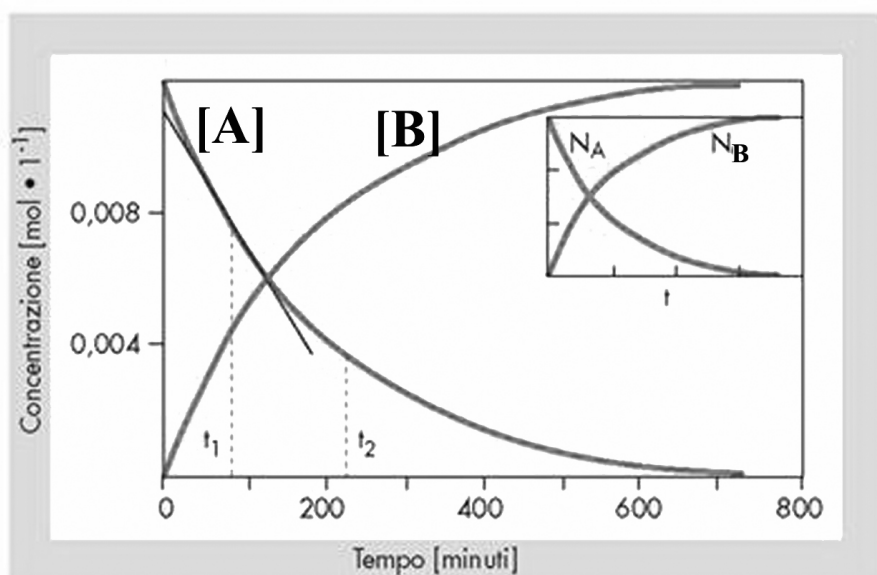


Fig B.5.2 Variazione di concentrazione di reagente A e prodotto B nel corso di una reazione del I ordine

La (B.5.3) definisce una dipendenza lineare del $\ln [A]_t / [A]_0$ dal tempo. La costante di velocità di una reazione del I ordine può pertanto essere agevolmente determinata se si dispone di un sistema di rivelazione che permette di monitorare la concentrazione di della specie reagente in tempi successivi. La pendenza della retta ottenuta riportando in grafico il $\ln[A]_t / [A]_0$ vs il tempo corrisponde a $-k$ (k = costante di velocità del I ordine). La determinazione delle costanti di velocità di reazioni di ordine superiore al I è più complessa e può seguire strategie differenti. Un metodo molto utilizzato per raggiungere l'obiettivo è quello di ridurre l'ordine di reazione al I facendo avvenire la reazione in condizioni di pseudo-monomolecolarità.

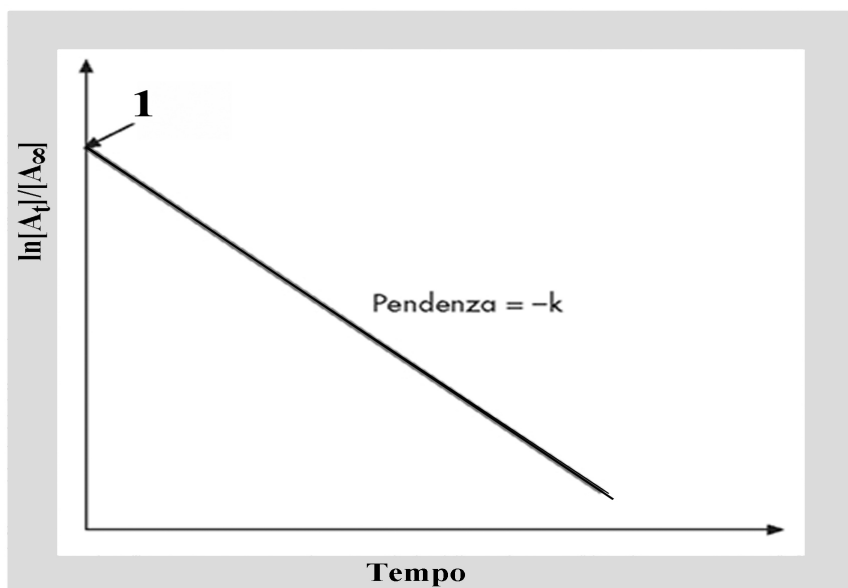
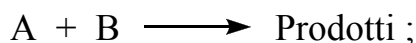


Fig B.5.3 Variazione di $\ln [A]_0 / [A]_t$ in funzione del tempo.

Supponiamo di avere una reazione del secondo ordine del tipo :



caratterizzata da una legge di velocità $v = k_2 [A] \cdot [B]$. Se la specie B possiede una concentrazione molto alta rispetto al substrato A con cui reagisce, la sua concentrazione resta di fatto costante nel corso della reazione, perché solo una parte trascurabile di essa scompare. Il contributo alla velocità della specie B si manterrà costante nel corso della reazione, mentre quello della specie A passerà da un valore iniziale massimo (massima concentrazione di A) sino a zero (totale scomparsa di A). La legge di velocità assumerà la forma: $v = k_{oss} \cdot [A]$, con $k_{oss} = k_2 \cdot [B]$ costante di pseudo-primo ordine. Pur essendo del secondo ordine la reazione mostra un andamento analogo a quello di una reazione del I ordine rispetto ad A che è l'unico reagente la cui concentrazione varia in modo apprezzabile nel corso della reazione. Le costanti di pseudo-primo ordine (k_{oss}) possono pertanto essere calcolate con la stessa procedura utilizzata per determinare le costanti del I ordine (pendenza delle rette $\ln [A]_t / [A]_0$ vs tempo). La costante di secondo ordine può essere determinata dopo aver calcolato le k_{oss} di una serie di cinetiche nelle quali la concentrazione del reagente B, sempre mantenuta a concentrazioni sufficienti ad assicurare le condizioni di pseudo-monomolecolarità, viene fatta variare in ogni esperimento. Diagrammando le k_{oss} vs $[B]$ si otterranno rette di pendenza pari alle costanti del II ordine k_2 .

Un metodo alternativo è quello del calcolo delle velocità iniziali (v_i) di una serie di sistemi omogenei che differiscono solo per la concentrazione di un reagente (di volta in volta A, B, C, ecc.). Le v_i sono la tangente alle curve $[A]$, $[B]$, $[C]$ ecc. vs t nell'istante iniziale ($t = 0$) della reazione. Le v_i di numerose soluzioni a differente concentrazione dei vari reagenti vengono determinate mediante numerosi esperimenti. I risultati sperimentali vengono diagrammati in grafici che riportano la

dipendenza delle v_i da $[A]$, $[B]$, $[C]$ ecc.. Dalla pendenza delle curve risultanti si riesce a individuare la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di ogni singolo reagente. L'operazione permette di pervenire alla definizione della legge cinetica sperimentale ovvero alla equazione che riporta la dipendenza della velocità dalle concentrazioni di ognuno dei reagenti.

I due metodi esposti per la determinazione dell'equazione cinetica di reazioni di ordine superiore al primo hanno notevoli analogie. Le costanti cinetiche vengono ridotte a costanti di pseudo-primo ordine o utilizzando un eccesso di reagente rispetto ad un substrato, o calcolando le velocità iniziali di reazioni nelle quali viene alternativamente variata la concentrazione di un singolo reagente.

B.5.2 CINETICHE DI DECADIMENTO RADIOATTIVO. DATAZIONE MEDIANTE ISOTOPI.

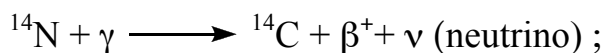
Il decadimento radioattivo dei nuclei (Cap 13) segue cinetiche del I ordine: $-dN/dt = k \cdot t$ che integrata diventa: $\ln N_0 / N_t = k \cdot t$ (1), con $N_0 = n^\circ$ nuclei al tempo 0 ed $N_t =$ nuclei al tempo t . La costante k è definita costante di decadimento del nucleo. Per tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ si definisce il tempo necessario perché il 50% dei nuclei si decomponga, dopo un $t_{1/2}$ quindi $N_t = N_0 / 2$. Sostituendo nella (B.5.2):

$$\ln N_0 / N_t = \ln 2 = k \cdot t_{1/2};$$

da cui, essendo $\ln 2$ uguale a 0,693, abbiamo: $0,693 = k \cdot t_{1/2}$, ovvero:

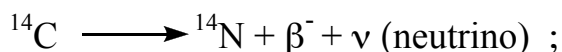
$$t_{1/2} = 0,693/k ; \quad (B.5.3)$$

La (B.5.3) dimostra che $t_{1/2}$ e k sono parametri interdipendenti, entrambi espressione della velocità di una trasformazione. La legge di decadimento dei nuclei radioattivi costituisce un 'orologio' capace di permetterci di 'datare' reperti archeologici o rocce mediante misure di concentrazione di particolari isotopi. Il più noto di questi orologi è certamente quello del ^{14}C , isotopo del ^{12}C che si forma in piccolissime quantità nell'atmosfera per effetto di radiazioni cosmiche su nuclei di ^{14}N :



(un protone diventa neutrone per emissione di β^+)

il ^{14}C prodotto dalla reazione nucleare viene metabolizzato dagli organismi ed immesso nel ciclo biologico esattamente come qualsiasi altro atomo di ^{12}C . Nell'atmosfera, così come in tutti gli organismi viventi animali o vegetali che con essa sono in continuo scambio, il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ si mantiene costante pari a circa 10^{-12} ; il ^{14}C infatti si trova in una situazione definita 'stato stazionario' determinato da una velocità di formazione pari a quella di decomposizione (il nucleo radioattivo decade con un $t_{1/2}$ pari a 5568 anni). La morte di un organismo interrompe lo scambio con l'atmosfera e dà inizio ad un progressivo impoverimento di ^{14}C :



(un neutrone diventa protone per emissione di β^-); $t_{1/2} = 5568\text{a}$.

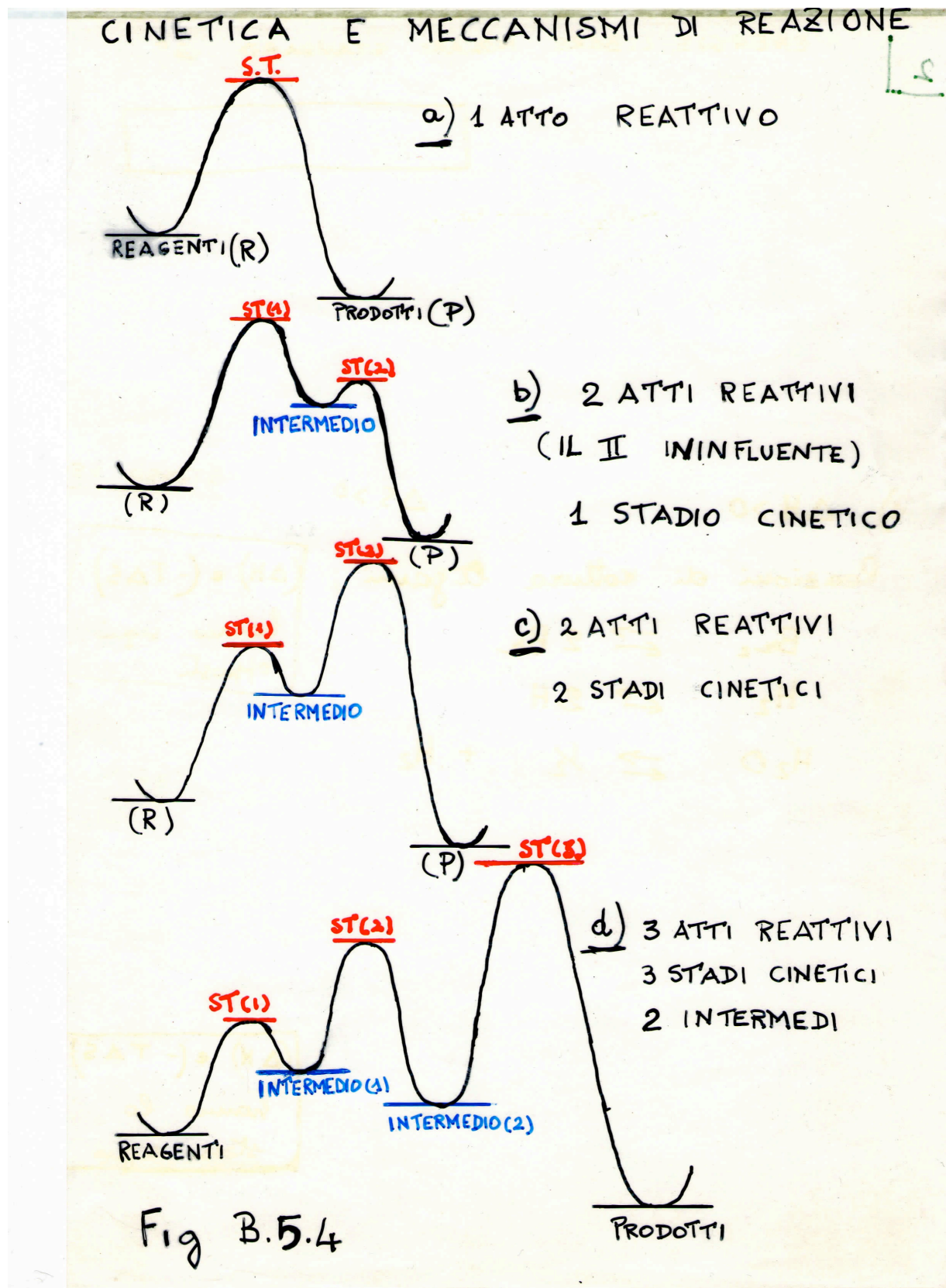
La % di ^{14}C di un reperto può essere determinata da misure di radioattività; essa sarà proporzionale ad N_t mentre quella di un organismo vivente (o appena morto) sarà proporzionale ad N_0 . E' possibile quindi, sostituendo nell'equazione (1) ad N_0 ed N_t le opportune misure di radioattività, ricavare una stima del tempo trascorso da quando l'organismo che ha originato il reperto ha cessato di vivere. In onore al propositore, premio Nobel per la Chimica nel 1960, il metodo è oggi noto come **orologio atomico di Libby**. Il metodo consente di datare reperti di età non superiore ai 50000 anni, infatti tempi più lunghi determinerebbero radioattività troppo basse per

fornire misure attendibili. La rilevazione del ^{14}C mediante spettrometria di massa (molto più sensibile), consente di applicare l'analisi anche a reperti molto più antichi. Tecniche analoghe, anche se a volte notevolmente più complesse, sono utilizzate per la datazione di rocce e meteoriti. Un importante orologio atomico è in questi casi fornito dal ^{238}U ($t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ anni) isotopo radioattivo che attraverso una serie di decomposizioni successive dà luogo allo stabile ^{206}Pb (Fig 13.7.2).

B.5.3 LEGGE CINETICA E MECCANISMI DI REAZIONE

Un'equazione chimica del tipo $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} \longrightarrow \text{Prodotti}$, indica i rapporti di combinazione dei reagenti A, B, e C, ma non fornisce alcuna reale indicazione sulla equazione cinetica né tanto meno sul **meccanismo della reazione** ovvero sul susseguirsi di atti elementari che permettono ai reagenti di trasformarsi in prodotti (e viceversa). Neanche il valore della costante di equilibrio fornisce indicazioni utili allo scopo. Un fondamentale contributo viene invece dallo studio della cinetica, cioè dalla determinazione delle velocità con cui procede la reazione in diverse condizioni di concentrazioni e temperatura. Raramente una reazione decorre in un singolo passaggio, più spesso essa si snoda attraverso una serie di stadi successivi ciascuno corrispondente ad un **atto reattivo** o **reazione elementare**. L'atto reattivo è un evento conseguente un urto tra due molecole (**bimolecolare**), oppure la dissociazione di una molecola in due frammenti (**monomolecolare** o **unimolecolare**). E' estremamente improbabile, per non dire impossibile, che un urto coinvolga più di due molecole, perché è estremamente improbabile l'incontro di tre differenti corpi nel medesimo punto dello spazio. Il meccanismo di una reazione è un modello che descrive la successione di atti elementari attraverso i quali i reagenti si trasformano in prodotti. La legge di velocità è diretta conseguenza dei singoli atti elementari e di come essi sono tra loro collegati. Il compito preliminare del cinetico è di stabilire sperimentalmente la legge empirica di velocità che caratterizza una reazione chimica e quindi proporre una successione di atti reattivi con essa compatibili. E' importante tuttavia sottolineare che non esiste una relazione univoca tra legge cinetica e meccanismo di reazione; la legge può escludere un meccanismo, ma non indicarne uno perché alla medesima legge possono obbedire un gran numero di differenti meccanismi. Il modello meccanicistico è quindi sempre perfettibile, frutto di un'ipotesi fondata sui dati sperimentali ricavati dalla legge, supportati quando è possibile da modificazioni strutturali prodotte dalla reazione e dalla eventuale 'intercettazione' spettroscopica di intermedi (basse temperature a volte stabilizzano gli intermedi nel mezzo di reazione consentendo, *in situ*, la loro diretta analisi spettroscopica). Abbiamo in precedenza semplicisticamente descritto il profilo termodinamico di una reazione come una 'montagna' di energia libera standard ($\Delta G^{o\#}$) interposta tra reagenti e prodotti. In realtà il sentiero termodinamico della maggior parte delle reazioni si svolge attraverso una serie di atti reattivi ognuno dei quali corrisponde al passaggio nel profilo altimetrico da un minimo al successivo attraverso un massimo interposto. I massimi corrispondono ad altrettanti *ST* mentre i minimi interposti tra reagenti e prodotti corrispondono ad **intermedi di reazione**.

Queste specie si formano ed a volte si accumulano nel corso della reazione, al punto da poter essere rilevate spettroscopicamente, ma alla fine della reazione scompaiono se il loro livello energetico è maggiore di quello di reagenti e prodotti. In Fig B.5.4 sono riportati possibili profili di reazione che hanno luogo in 1, 2, o 3 atti reattivi:



Non sempre gli atti elementari di una reazione hanno rilevanza cinetica. Un atto rapido successivo ad uno lento, ad esempio, non sortirà alcun effetto sulla velocità:



La trasformazione di B in C (II stadio) dovrà necessariamente aspettare la formazione di B nel passaggio lento (I stadio) per aver luogo, indipendentemente da quanto il secondo stadio sia veloce. Lo stadio lento viene definito in questi casi il '**rate determining step**' cioè lo stadio determinante la velocità del processo. La legge di velocità assume le medesime caratteristiche dei processi che si svolgono in un singolo atto elementare Fig B.5.4, caso b.

Per reazioni che decorrono in un singolo stadio cinetico esiste un immediato collegamento tra legge cinetica e meccanismo di reazione. Infatti l'atto reattivo cineticamente rilevante determinerà: a) una legge del I ordine se conseguente ad un processo monomolecolare ($v = k_1 \cdot [A]$, una sola specie concorre alla formazione dello *ST*); b) una legge cinetica del II ordine se l'atto elementare è bimolecolare ($v = k_2 \cdot [A] \cdot [B]$, due specie concorrono alla formazione dello *ST*). In altre parole per un processo che decorre in un singolo stadio cinetico l'ordine di reazione deve corrispondere alla **molecolarità**. La legge cinetica sperimentale permette quindi di stabilire se l'atto elementare cineticamente rilevante di queste reazioni è mono o bimolecolare, informazione fondamentale per la proposizione di un meccanismo di reazione. Le reazioni di sostituzione nucleofila di alogenuri alchilici forniscono interessanti esempi di come sia possibile ottenere importanti informazioni meccanicistiche mediante acquisizione di dati cinetici. Gli alogenuri alchilici danno luogo ad alcoli a seguito di sostituzioni nucleofila dello ione cloruro con lo ione idrossido.

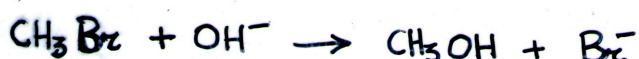
Il meccanismo con cui avvengono queste reazioni è diverso a seconda che l'alogenuro sia terziario o primario. Per un alogenuro terziario come il *t*-butile (butilico terziario) la legge cinetica sperimentalmente osservata è del I ordine : $v = k_1 - [t\text{-but Cl}]$, la velocità quindi è indipendente dalla concentrazione dello ione OH^- (nucleofilo entrante). Questo suggerisce che la reazione avvenga in un singolo stadio cinetico e che solo il *t*-butile contribuisca alla formazione dello *ST*. Un meccanismo in accordo con queste osservazioni sperimentali è la dissociazione del *t*-butile nello stadio cineticamente rilevante della reazione, seguito dalla rapida reazione del carbocatione intermedio con lo ione OH^- .

Dei due atti elementari che compongono la reazione solo il primo è cineticamente rilevante, il secondo stadio veloce deve 'aspettare' che il primo avvenga per completare la reazione. Esso è pertanto cineticamente ininfluenza. Il profilo della reazione, in accordo a questo meccanismo, è rappresentato da una curva con due massimi, il secondo dei quali molto basso. Il carbocatione è l'intermedio di questa reazione; esso pur corrispondendo ad un minimo della curva è una specie molto instabile che, di solito, non è possibile isolare né analizzare mediante tecniche spettroscopiche. Questo meccanismo di reazione viene denominato **Sostituzione Nucleofila Monomolecolare (SN1)**.

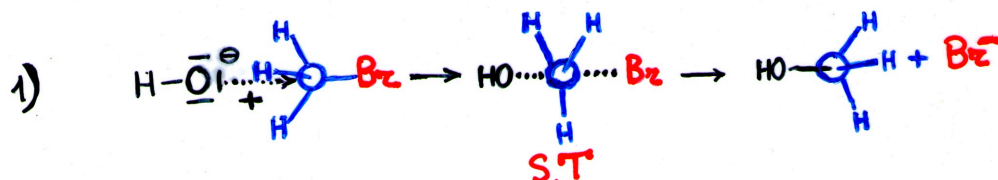
L'analogia reazione di alogenuri alchilici primari presenta un differente decorso cinetico; la legge cinetica sperimentale mostra che la velocità di sostituzione dello ione Cl^- dipende dalla concentrazione di alogenuro alchilico ed ione idrossido: $v = k_2 \cdot [\text{R-Cl}] \cdot [\text{OH}^-]$; (II ordine). Alla formazione dello *ST* concorrono quindi entrambi i reagenti. Sulla base di queste evidenze può essere proposto un meccanismo di sostituzione nucleofila che avviene in un unico atto reattivo elementare bimolecolare per effetto dell'urto fra i due reagenti (Sostituzione Nucleofila Bimolecolare, **SN2**). E' interessante osservare l'importanza della corretta geometria di incontro tra i reagenti in queste reazioni. Il nucleofilo entrante deve presentarsi dalla parte opposta dell'uscente. Un ruolo importante in queste reazioni è ricoperto dall'ingombro sterico, ovvero dall'effetto di protezione dell'atomo oggetto di attacco nucleofilo da parte degli altri sostituenti. Negli alogenuri primari gli H forniscono protezione minima mentre nell'alogenuro terziario i tre radicali alchilici forniscono una forte protezione sterica. Dal punto di vista elettronico i sostituenti elettron-repulsori (come gli alchili) stabilizzano il carbocatione disperdendone la carica. Questi sono i principali responsabili della preferenza di meccanismi SN2 da parte degli alogenuri primari ed SN1 da parte dei terziari. La legge cinetica è un imprescindibile elemento ai fini della proposizione di un meccanismo di reazione, ma non è mai il solo. I meccanismi di sostituzione nucleofila su alogenuri alchilici trovano altri importanti riscontri sperimentali. Il meccanismo SN2 ad esempio prevede la 'inversione' della configurazione dell'atomo di C oggetto dell'attacco. Viceversa la SN1 prevede totale 'ritenzione' di configurazione. Altri elementi importanti per definire il meccanismo sono i cosiddetti parametri di attivazione ovvero il ΔH^\ddagger ed il ΔS^\ddagger di reazione. Processi bimolecolari (associativi) richiedono entropie di attivazione molto negative, mentre valori positivi o vicini allo 0 sono indicativi di processi monomolecolari dissociativi. Il ΔH^\ddagger di reazione (sempre positivo) delle SN1 è in genere maggiore in quanto la rottura del legame non è parzialmente compensata dalla formazione del nuovo legame, come nelle SN2. Il solvente esercita un importante ruolo nell'orientare le reazioni verso meccanismi differenti; le SN1, ad esempio, sono molto favorite da solventi polari perché consentono una notevole stabilizzazione delle specie cariche intermedie. Un ruolo fondamentale è anche svolto dagli effetti elettronici dei sostituenti. In particolare effetti induttivi e mesomerici che disperdono la carica positiva del carbocatione su un elevato numero di atomi stabilizzano il carbocatione favorendo la SN1. Infine la 'aggressività' del nucleofilo entrante può esercitare una notevole influenza sul decorso della reazione: nucleofili deboli preferiscono 'aspettare' l'invito del carbocatione intermedio per entrare (SN1), i più energici si fanno promotori dell'attacco nucleofilo (SN2). La sostituzione nucleofila negli alogenuri secondari che possiedono proprietà intermedie tra primari e terziari, può a volte percorrere entrambi i sentieri di reazione. La configurazione dei prodotti mostra spesso solo una parziale inversione di configurazione a conferma del fatto che sia il meccanismo dissociativo che quello associativo sono stati operativi. In questi casi il cambio di solvente o di nucleofilo può essere determinante per orientare le reazioni verso una pressoché totale inversione o ritenzione di configurazione.

NB Un errore molto diffuso tra i neofiti della cinetica è quello di confondere ordine e molecolarità di reazione. L'ordine è un risultato sperimentale dello studio cinetico di una reazione. La molecolarità è il n° di entità molecolari che concorrono alla formazione dello ST di ogni singolo atto elementare di cui la reazione è composta. Per le reazioni che decorrono in un singolo stadio cinetico, ordine e molecolarità coincidono. L'ordine, in tal caso, corrisponde ed inequivocabilmente identifica la molecolarità del processo.

MECCANISMI E CINETICA (FIG. B. 5.5)

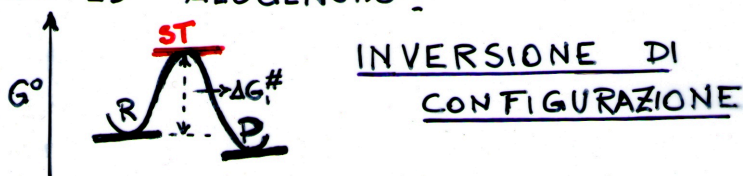


$$V(\text{VELOCITA'}) = k_2 [\text{CH}_3\text{Br}] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{II ORDINE}$$

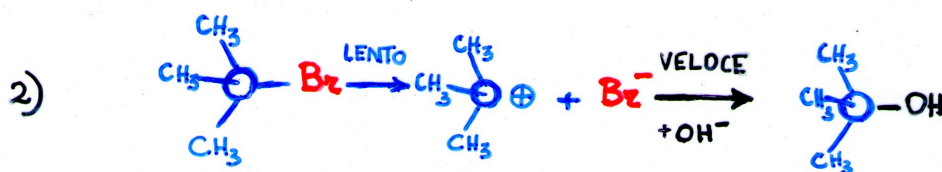


1 ATTO REATTIVO BIMOLECOLARE

ALLA FORMAZIONE DELLO ST CONCORRONO ENTRAMBI,
IONE IDROSSIDO ED ALOGENURO.



$$\text{VELOCITA'} = k_1 [\text{t-but}] \quad \text{I ORDINE}$$



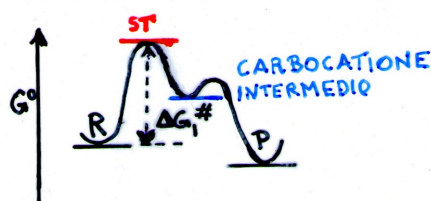
2 ATTI REATTIVI - 1 STADIO CINETICO

(IL II STADIO VELOCE E' CINETICAMENTE ININFLUENTE)

L'ATTO REATTIVO CINETICAMENTE RILEVANTE (IL I)

E' MONOMOLECOLARE.

RITENZIONE DI CONFIGURAZIONE

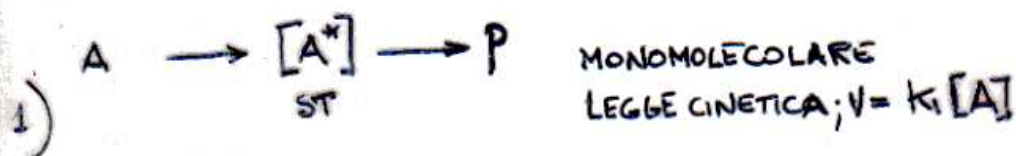


MECCANISMI DI REAZIONI ATTI ELEMENTARI - STADI CINETICI

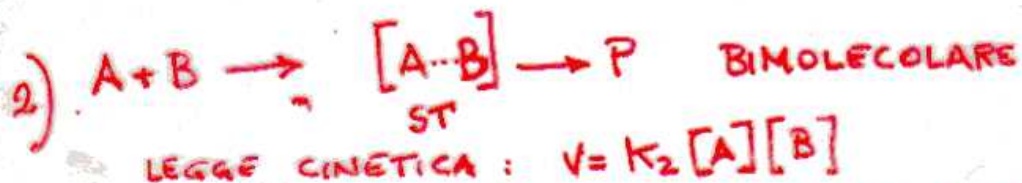
④

IL "CAMMINO" DI UNA REAZIONE SI SNODA ATTRAVERSO
UNA SUCCESSIONE DI ATTI ELEMENTARI (STADI CINETICI)
AD OGNI STADIO CINETICO CORRISPONDONO UN ST (MASSIMO)
ED UN INTERMEDIO (MINIMO).

OGNI SINGOLO STADIO CINETICO HA LUOGO MEDIANTE
UN PROCESSO MONOMOLECOLARE O BIMOLECOLARE



ALLA FORMAZIONE DI $[A^*]_{\text{ST}}$ CONCORRE SOLO A



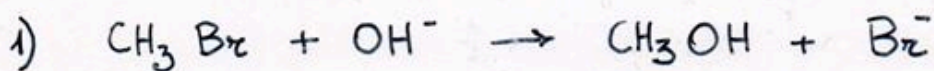
ALLA FORMAZIONE DELLO ST CONCORRONO DUE SPECIE
(URTO A DUE CORPI)

L'URTO A TRE CORPI E' ALTAMENTE IMROBABILE.
NON ESISTONO IN PRATICA ATTI ELEMENTARI
TRIMOLECOLARI

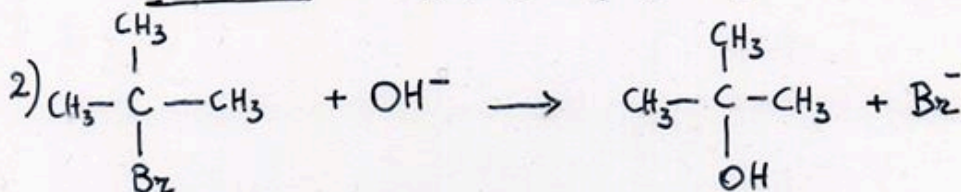
DESCRIVERE IL MECCANISMO DI UNA REAZIONE
SIGNIFICA PROPORRE UNA SUCCESSIONE DI ATTI ELE
MENTARI UTILI A INTERPRETARE LA TRASFORMAZIONE
E LA LEGGE DI VELOCITA' Sperimentale -

5

MECCANISMO E CINETICA

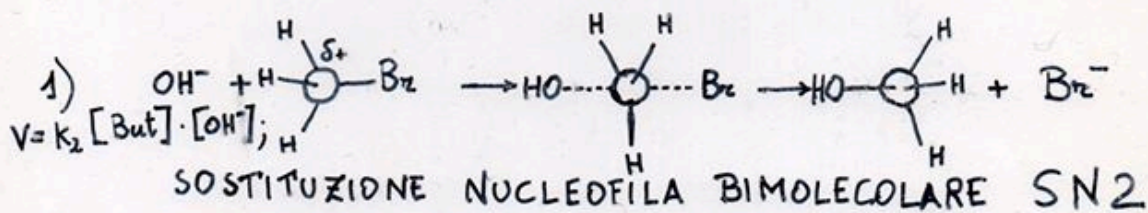


$\text{VELOCITA'} = k_2 [\text{CH}_3\text{Br}] \cdot [\text{OH}^-]$ II ORDINE

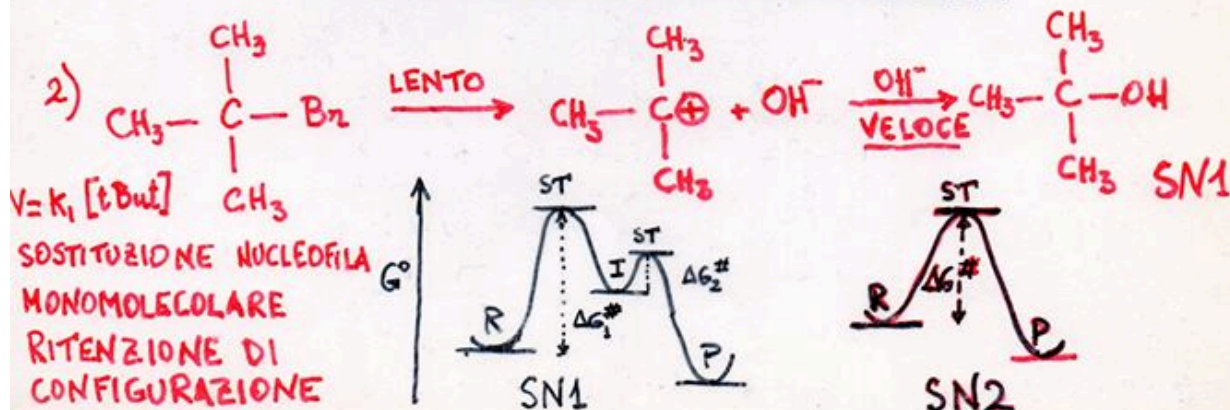


$\text{VELOCITA'} = k_1 \left[\underset{\text{Br}}{\text{t-but}} \right]$ I ORDINE

LA LEGGE CINETICA INDICA CHE ALLA FORMAZIONE DELLO ST CONTRIBUISCE UNA SOLA SPECIE PER $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ (ALOGENURO TERZIARIO), DUE SPECIE PER L'ALOGENURO PRIMARIO (CH_3Br) -



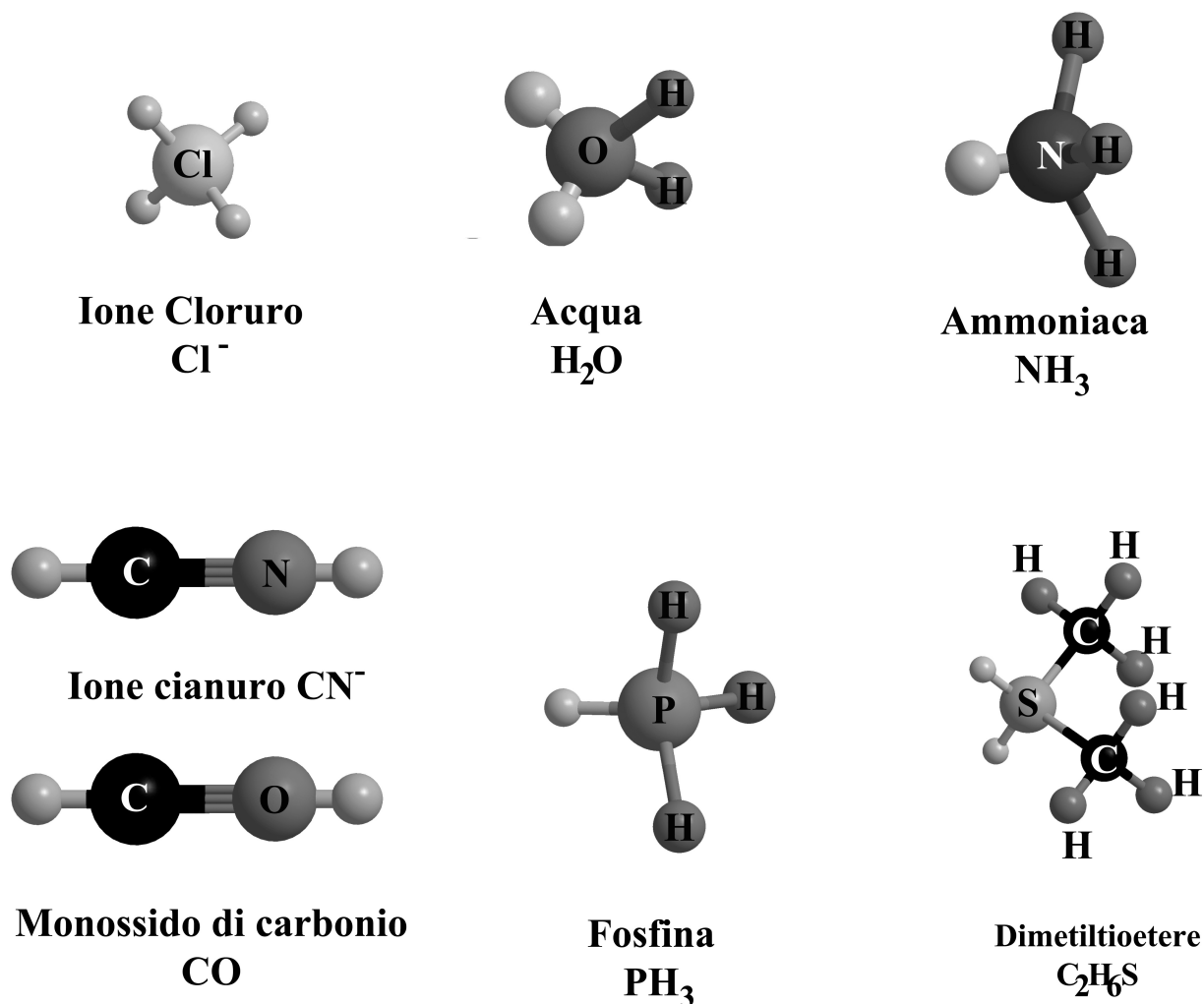
COMPLETA INVERSIONE STEREOCHIMICA



APPENDICE C

C.1 COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Gli ioni metallici possono facilmente ospitare nel proprio guscio di valenza una coppia di e^- agendo quindi da “acidi di Lewis”. Possono agire da donatori tutte le specie che possiedono almeno un doppietto di non legame. A causa della loro attitudine a legarsi ai metalli (legami dativi) queste molecole sono spesso indicate come **leganti**. Nel seguito vengono schematicamente rappresentati alcuni dei più comuni leganti:



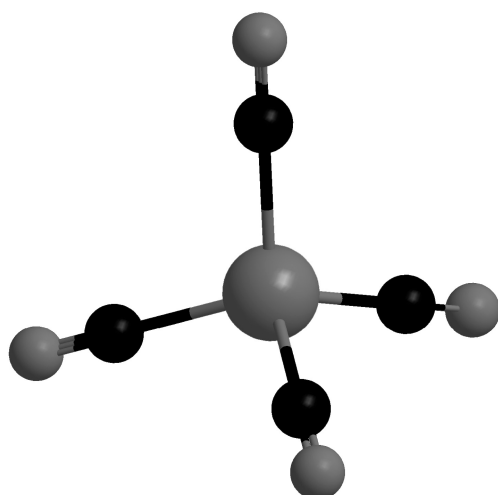
Le sferette chiare indicano tutte coppie di elettroni solitari adatti allo sviluppo di un legame dativo o di coordinazione verso metalli con vacanze elettroniche

Fig C.1.1 Alcuni tra i più comuni leganti con doppietti liberi disponibili per la formazione di un legame di coordinazione con metalli.

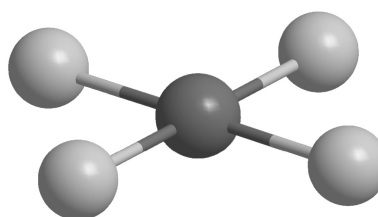
Tutte le molecole (o gli ioni) sopra riportate e molte altre ancora, sono potenziali “donatori” di doppietti elettronici. In presenza di ioni metallici (classici acidi di Lewis) queste specie si legano (si dice anche si “coordinano”) per dar luogo alla importante famiglia dei **composti di coordinazione** (spesso denominati anche ioni

complessi o complessi metallici). Quando gli ioni metallici di questi composti di coordinazione sono metalli alcalini o alcalino-terrosi i complessi sono molto labili e danno luogo a reazioni di rapido scambio di leganti, i metalli di transizione (o delle terre rare) quali $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cu^{2+} , $\text{Co}^{2+/3+}$, Ni^{2+} ecc. possono dar luogo a complessi notevolmente stabili. Questi ioni metallici sono i fondamentali costituenti dei metallo enzimi; la parte attiva di questi enzimi (coenzima) coordina il metallo, che costituisce il centro attivo del processo catalitico. I composti di coordinazione dei metalli di transizione sono caratterizzati dalla “coordinazione” stabile di numerose molecole di legante. Per “numero di coordinazione” si intende il numero di atomi donatori legati (“coordinati”) al metallo centrale. I più comuni numeri di coordinazione sono 4, 5 e 6. Al numero di coordinazione 4 possono competere due geometrie:

- a) Tetraedrica;
- b) Piano quadrata:



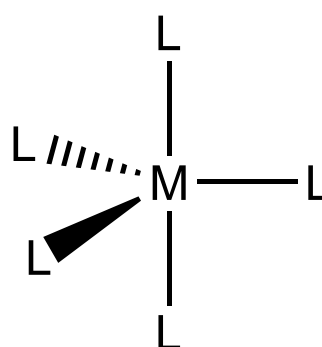
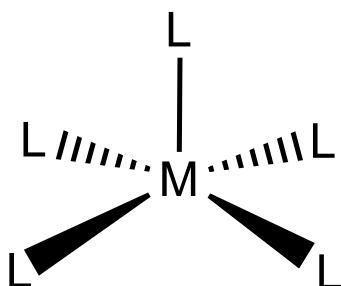
Ni(CO)_4
Tetraedrico



$[\text{PdCl}_4]^{2-}$
Planare quadrato

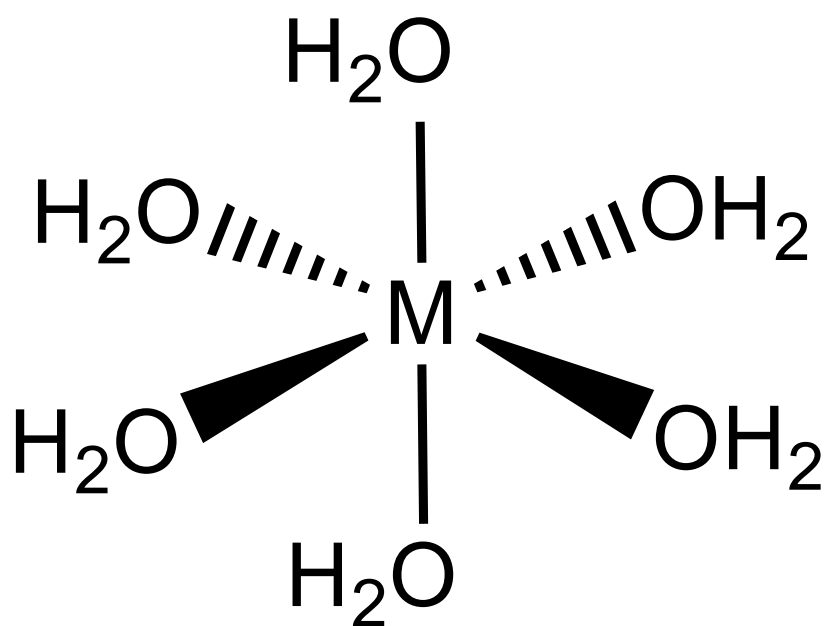
Anche al numero di coordinazione 5 corrispondono due geometrie:

- 1) Bipiramide trigonale;
- 2) Piramide a base quadrata.



Alcuni complessi come l' $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ possono assumere entrambe le configurazioni a seconda del contro ione, in altri casi i leganti bidentati planari o i così detti leganti tripodi (vedi paragrafo successivo), favoriscono rispettivamente la configurazione piramide a base quadrata o la bipyramide trigonale.

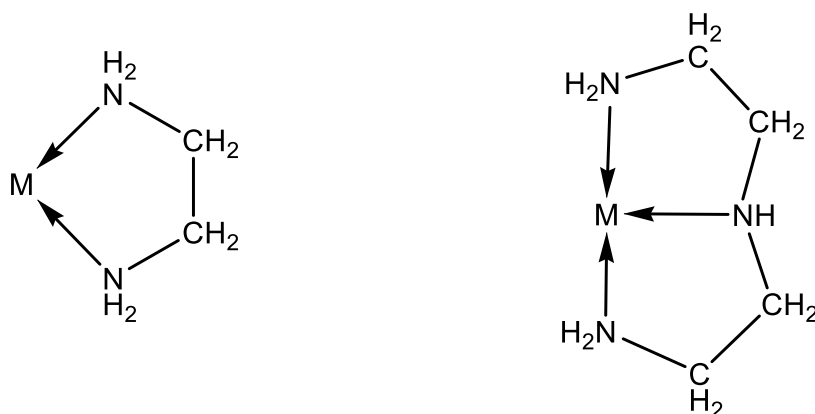
Al numero di coordinazione 6 (il più comune) corrisponde la geometria ottaedrica riscontrabile in moltissimi esa-aquo-complessi prodotti dalla coordinazione di 6 molecole di solvente allo ione metallico:



Sotto questa forma si trovano molti ioni di metalli di transizione in soluzione acquosa. Le molecole di H_2O di questi complessi possono essere parzialmente o interamente sostituite da altre molecole leganti. Spesso il legame di coordinazione, piuttosto che con la freccetta tipica dei legami dativi, viene indicato con un semplice trattino di congiunzione tra M ed L (identico a quello utilizzato per indicare un legame covalente). La coordinazione determina la rottura della degenerazione degli orbitali *d* dei metalli di transizione con conseguenti peculiari variazioni delle proprietà chimiche e fisiche. La 'teoria del campo cristallino' fornisce un'immediata chiave di interpretazione di questi fenomeni (App C.3).

C.2 LEGANTI POLIDENTATI

Spesso i leganti utilizzano come donatori due o più atomi. Questo permette al legante di “chelarsi” dando luogo a composti di grande stabilità. Questi leganti vengono opportunamente definiti chelanti polidentati. Un legante bidentato molto comune è l’etilendiammina (en), la quale si lega al metallo con i suoi due atomi N amminici dando luogo ad anelli pentatomici. Analogamente la dietilentriammina (dien) forma composti tridentati:



Modalità di coordinazione bi- e tri- dentata da parte dei leganti etilendiammina (en) e dietilentriammina (trien) riscontrabile in molti complessi con metalli di transizione

Le molecole biologiche (proteine o altro) risultano legate ai metalli mediante più siti di coordinazione (atomi donatori). Un’importante famiglia di leganti tetra dentati è quello delle porfirine. Numerose macromolecole di grande importanza biochimica e biologica contengono unità metallo-porfiriniche. Quattro residui pirrolici collegati in un macrociclo (rigorosamente coplanari), legano uno ione metallico centrale:

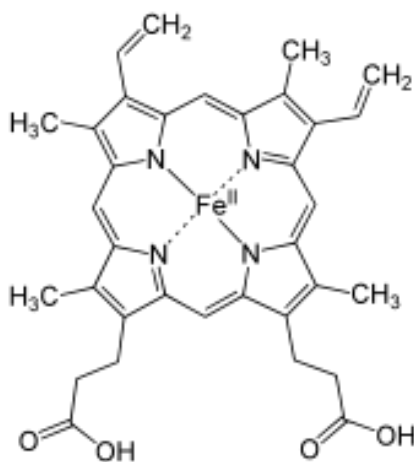


Fig C.2.1 Schema del complesso porfirina IX-Fe tipico del gruppo “eme” presente nell’emoglobina.

Emoglobina e clorofilla usano simili strutture per collocare nella cavità centrale degli anelli pirrolici il rispettivo ione metallico (Fe^{2+} , Mg^{2+}). Nella vitamina B_{12} un'analogha struttura colloca al centro il Co^{3+} .

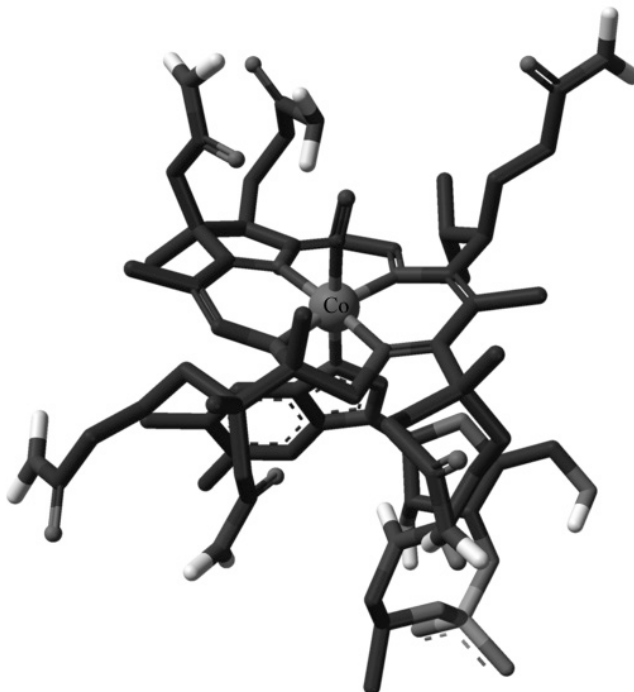
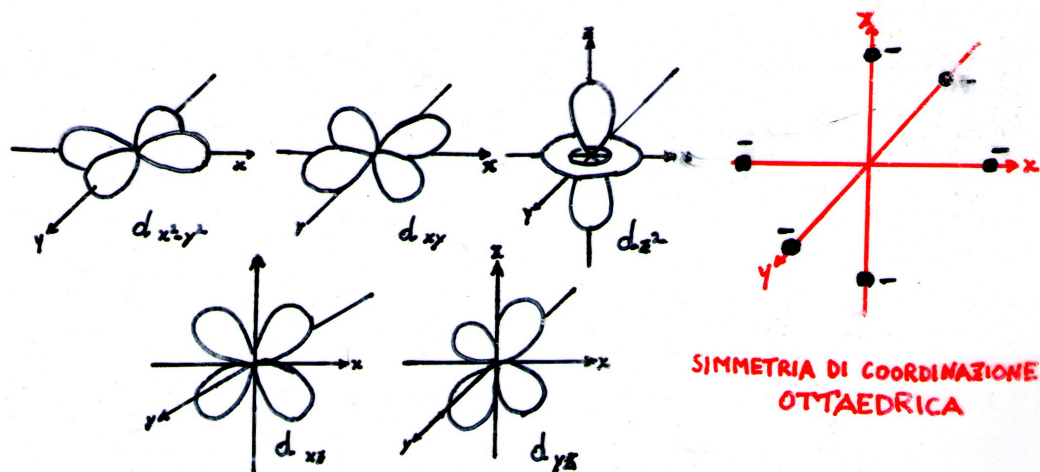


Fig C.2.2. Rappresentazione tridimensionale della cobalamina, gruppo inorganico-porfirinico presente nella vitamina B12.

C. 3 TEORIA DEL CAMPO CRISTALLINO

I metalli di transizione, a seguito della coordinazione di leganti, subiscono variazioni di proprietà magnetiche ed ottiche che possono essere razionalizzate mediante un modello estremamente semplice ed efficace proposto da Van Vleck nel 1930, noto come teoria del **campo cristallino**. Il modello prende in considerazione solo le interazioni elettrostatiche tra gli orbitali d parzialmente riempiti del metallo ed i leganti considerati in prima approssimazione cariche negative puntiformi collocate in corrispondenza degli atomi donatori. Se tale carica negativa fosse distribuita uniformemente attorno al metallo centrale, il livello energetico degli orbitali d verrebbe uniformemente destabilizzato, essi cioè resterebbero degeneri ad un livello energetico più alto di quanto compete allo ione 'nudo'. Accentrando le cariche negative lungo precise posizioni dello spazio, gli orbitali d subiranno destabilizzazioni differenziate dipendenti dalla entità delle repulsioni elettrostatiche con le cariche elettriche. Se facciamo riferimento ad un complesso ottaedrico, la coordinazione colloca i 6 leganti lungo gli assi x , y , z . La repulsione elettrostatica sarà

massima per gli orbitali d diretti lungo gli assi (dx^2-y^2 , dz^2) minima per gli orbitali diretti lungo le bisettrici degli assi (a 45°), ovvero per gli orbitali dxy , dxz , dyz . La differente interazione opererà una separazione (*splitting*) del livello energetico d : gli orbitali dxy , dxz , dyz occuperanno un livello più stabile tre volte degenero denominato t_{2g} , gli orbitali dx^2-y^2 e dz^2 occuperanno un livello più instabile due volte degenero denominato eg (Fig C.3.1).



INTERAZIONI ELETTROSTATICHE TRA CARICHE NEGATIVE (I LEGANTI) ED ELETTRONI IN ORBITALI d .

SEPARAZIONE DA CAMPO OTTAEDRICO

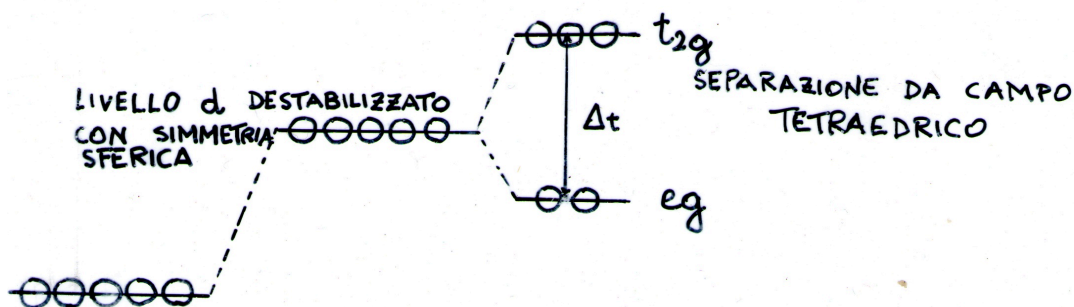
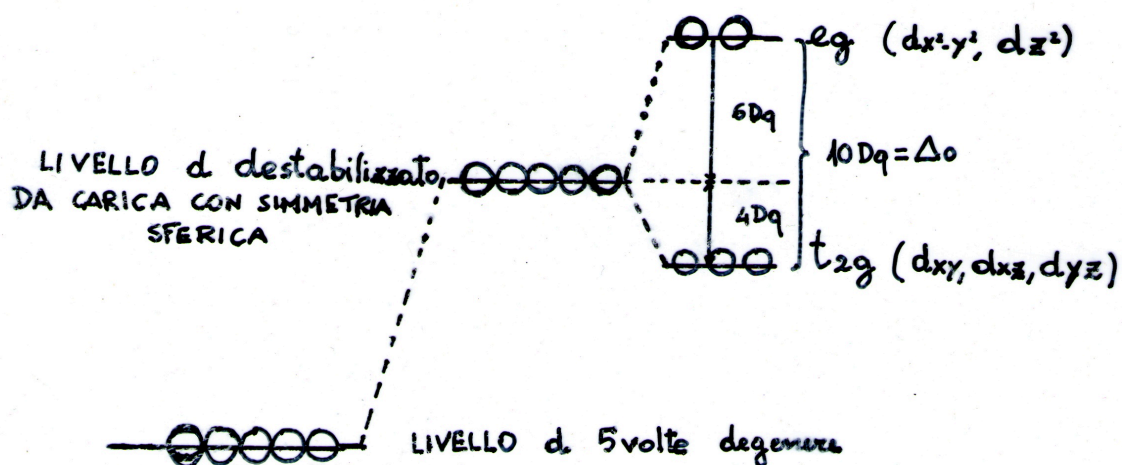
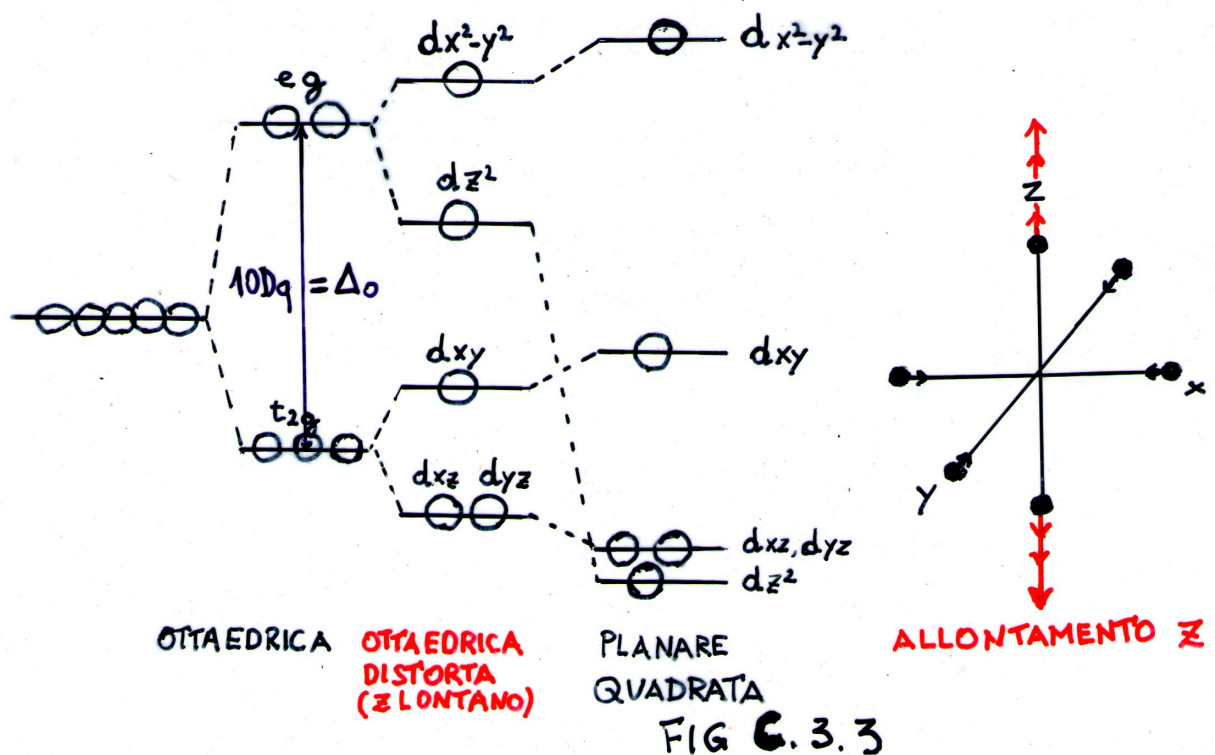
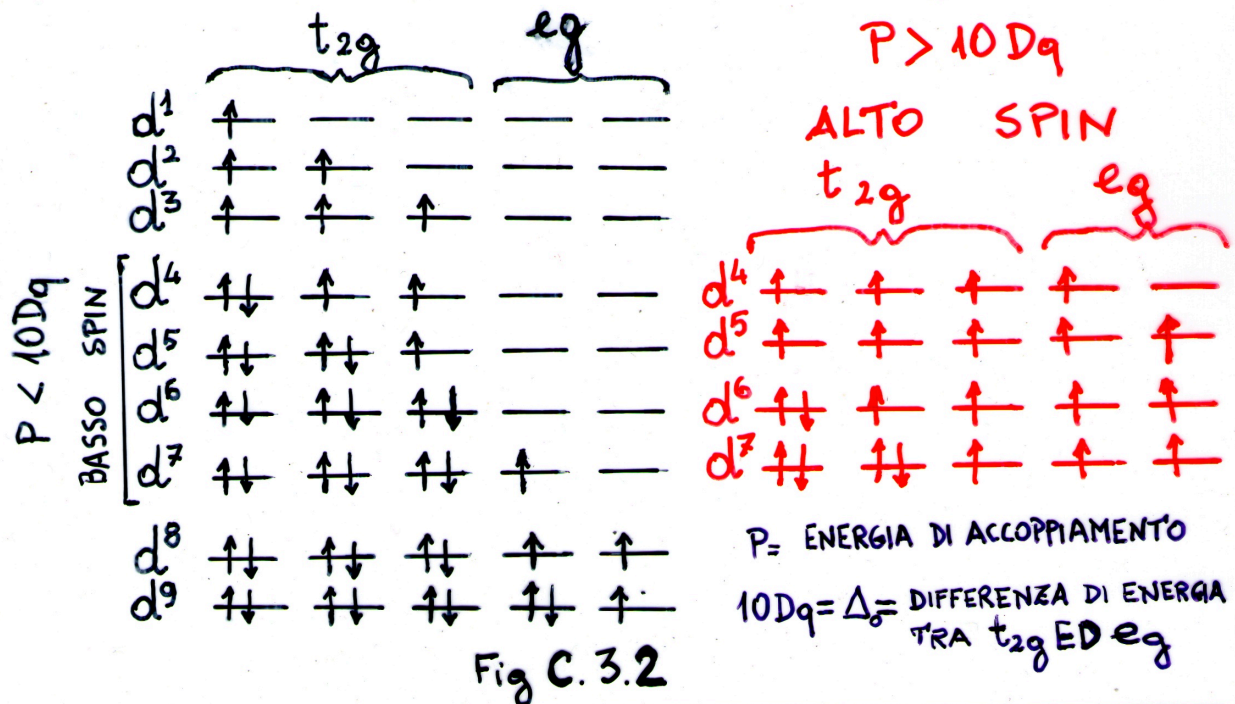


Fig C.3.1

I COMPLESSI OTTAEDRICI d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 POSSONO DAR LUOGO AD UN SOL TIPO DI CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE.

I d^4, d^5, d^6, d^7 INVECE DANNO LUOGO A COMPLESSI AD ALTO SPIN PER $P > 10Dq$ A BASSO SPIN PER $P < 10Dq$



La differenza di energia tra gli orbitali d in complessi a geometria ottaedrica viene indicata Δ_o oppure $10Dq$, essa è tanto più alta quanto più è alto il campo elettrostatico dei leganti. Possiamo su questa base elaborare una scala di leganti catalogati ad alto o basso campo a seconda della entità della separazione operata sugli orbitali d . La disposizione degli e^- in complessi ottaedrici segue il principio della massima molteplicità di spin per i primi $3e^-$ che andranno ad occupare i tre orbitali degeneri t_{2g} , il quarto e^- per metalli d^4 , può appaiarsi ad uno dei semiriempiti spendendo una energia P di accoppiamento (la repulsione tra cariche dello stesso segno ostacola l'ingresso del secondo e^-) e dando luogo ad un complesso con $2e^-$ spaiati (a basso spin). In alternativa l' e^- può occupare il livello e_g dando luogo ad un complesso con $4e^-$ spaiati (ad alto spin). Il medesimo criterio porta a prevedere per ioni metallici d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , complessi a basso spin nel caso in cui sia $P < 10Dq$ (leganti a campo forte), complessi ad alto spin nel caso in cui sia $P > 10Dq$ (campo debole). Complessi d^8 e d^9 (come d^1 , d^2 e d^3), possono dar vita ad un solo tipo di configurazione (Fig C.3.2). In un gran n° di complessi la separazione energetica degli orbitali d comporta una stabilizzazione energetica dovuta al fatto che gli e^- tendono ad occupare gli orbitali più stabili. L'energia di stabilizzazione prende il nome di **CFSE** (Crystal Field Stabilization Energy). Le **CFSE** di un gran numero di complessi calcolate sulla base delle loro configurazioni elettroniche sono in perfetto accordo con le loro proprietà termodinamiche, ottiche e magnetiche sperimentali. Una delle proprietà più interessanti dei complessi dei metalli di transizione è quella di dar vita a colorazioni molto intense; alla base di queste colorazioni c'è la separazione energetica degli orbitali d . Le colorazioni sono dovute a transizioni $d-d$ operate da fotoni di idonea frequenza. La separazione tra i livelli energetici è intimamente legata alla geometria di coordinazione; è interessante esaminare come variano i livelli di un complesso ottaedrico sottoposto a distorsione per effetto dell'allontanamento dei due leganti assiali (lungo l'asse z). L'orbitale dz^2 è quello che risente maggiormente dell'allontanamento della carica negativa e si abbassa rapidamente al crescere della distanza dei leganti lungo l'asse z . Anche gli orbitali dxz e dyz per via della componente lungo l'asse z vengono a stabilizzarsi anche se in misura minore. Gli orbitali dx^2-y^2 e dxy si abbassano perché all'allontanamento dei leganti z consegue un avvicinamento di quelli nel piano xy . Proseguendo nel processo di allontanamento dei leganti assiali (asse z) si perviene a complessi piano-quadrati che presentano solo i quattro leganti equatoriali (piano xy); in questi complessi il dz^2 diviene l'orbitale più stabile, seguito dai dxz e dyz , quindi dal dxy , ed infine il dx^2-y^2 . La geometria di coordinazione tetraedrica porta ad una distorsione che ricorda quella ottaedrica, ma presenta una inversione dei livelli t_{2g} ed e_g . Nei complessi tetraedrici inoltre l'interazione elettrostatica con i leganti è inferiore, per cui la separazione dei livelli (Δ_t) è circa la metà di quella riscontrata per complessi ottaedrici (Δ_o) con leganti analoghi (Fig C.3.3).

APPENDICE D

D.1 RUOLO BIOLOGICO DI IONI METALLICI

Gli ioni metallici giocano un ruolo cruciale in un vasto numero di processi biologici. Alcuni di questi sono molto selettivi relativamente allo specifico metallo, altri lo sono molto meno sicché la stessa funzione può essere svolta da numerosi altri ioni metallici nello stato di ossidazione opportuno. Quattro ioni metallici costituiscono da soli più del 99% di tutti quelli presenti all'interno del corpo umano: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . La loro % nel corpo umano è, da metallo a metallo, notevolmente differente: Ca^{2+} (1,57%), K^+ (0,2%) Na^+ (0,14%), Mg^{2+} (0,03%) . Altri metalli della prima serie di transizione (come anche il Mo della II), pur svolgendo un ruolo biochimico fondamentale al punto che la loro totale assenza rende impossibile la vita, sono presenti in quantità minima. Ad esempio $\text{Fe}^{2+/3+}$, presente in emoglobina, emi, transferrina e citocromi costituisce solo lo 0,006%; lo Zn^{2+} della anidrasi carbonica e della carbossipeptidasi lo 0.004%; il Cu^{2+} della plastocianina lo 0,0001%; il Co^{2+} della vitamina B_{12} 4×10^{-6} %.. Tutti questi ioni metallici hanno grande tendenza a formare complessi stabili, e come tali esplicano le loro più importanti funzioni biologiche. È chiaro che essendosi le prime cellule evolute nel mare, e dagli ioni in esso disciolti che sono stati selezionati i metalli essenziali per la vita. In particolare K^+ e Mg^{2+} sono cationi “intracellulari” mentre Na^+ e Ca^{2+} “extracellulari”. Questi cationi vengono utilizzati per innescare alcuni fondamentali processi. Di particolare interesse è la permeabilità selettiva della membrana cellulare a questi ioni. Il carattere lipofilico della membrana la rende di fatto impermeabile agli ioni (§9.13).

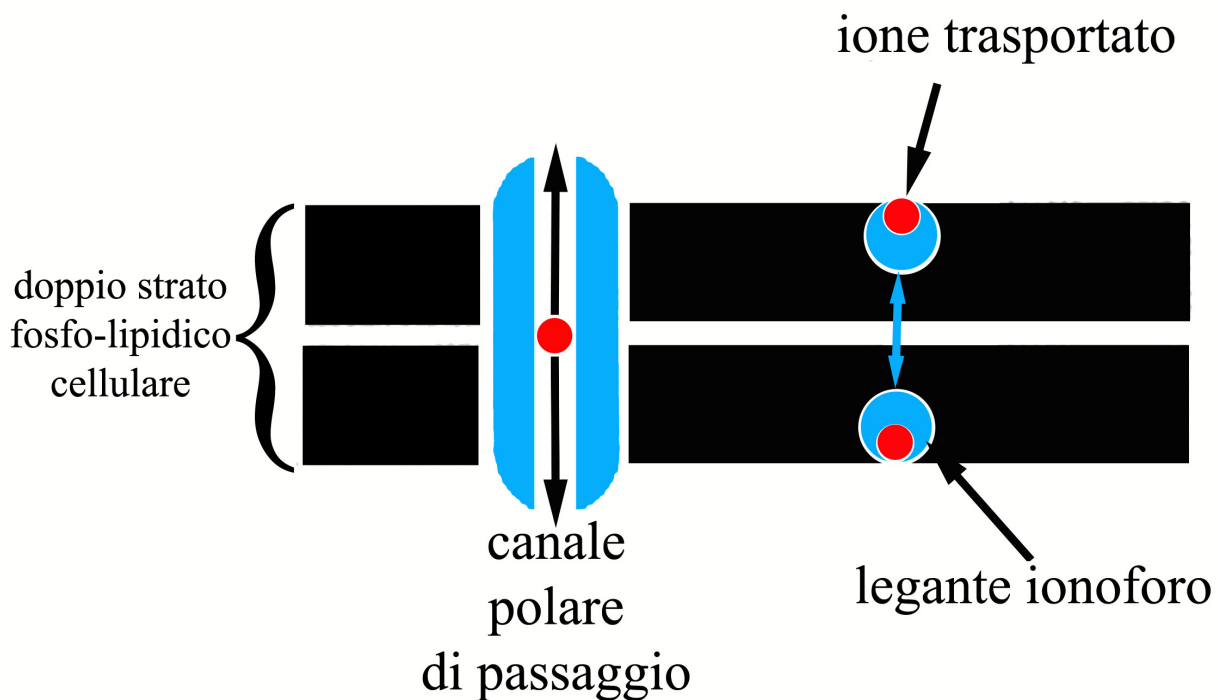


Fig D.1.1 Principali meccanismi di passaggio degli ioni attraverso la membrana cellulare.

Tuttavia al suo interno possono essere attivati, mediante particolari conformazioni, dei canali polari idrofilici che permettono il momentaneo passaggio di alcuni ioni (Fig D.1.1). Un secondo meccanismo di attraversamento di membrana può essere realizzato mediante speciali molecole “leganti”, note come **ionofori**, che inglobano al loro interno gli ioni provvedendoli di una “camicia” apolare che li ricopre interamente durante il traghettaggio della membrana. Giunti dalla parte opposta, gli ioni vengono rilasciati e la molecola di legante può tornare a prendere un altro ione per un nuovo attraversamento della membrana (Fig D.1.1). Lo ione Na^+ utilizza l’attivazione di canali polari per essere rapidamente introdotto all’interno della membrana cellulare. A seguito dell’attivazione di questi canali polari il gradiente di concentrazione (Na^+ più concentrato nei liquidi extra che in quelli intracellulari) causa un massiccio e rapido afflusso di cariche positive che in breve diffondono all’interno della cellula, determinando una brusca variazione di potenziale elettrico della membrana. Tale variazione determina nei neuroni l’attivazione dell’impulso elettrico. Gli ioni Mg^{2+} e Ca^{2+} ricoprono due differenti ruoli biologici. Essi sono utilizzati sia per innescare particolari conformazioni di proteine, che per realizzare strutture di sostegno leggere e molto resistenti, quali l’apparato osseo o il guscio di conchiglie e crostacei. Possiamo distinguere quattro differenti funzioni biologiche negli ioni metallici:

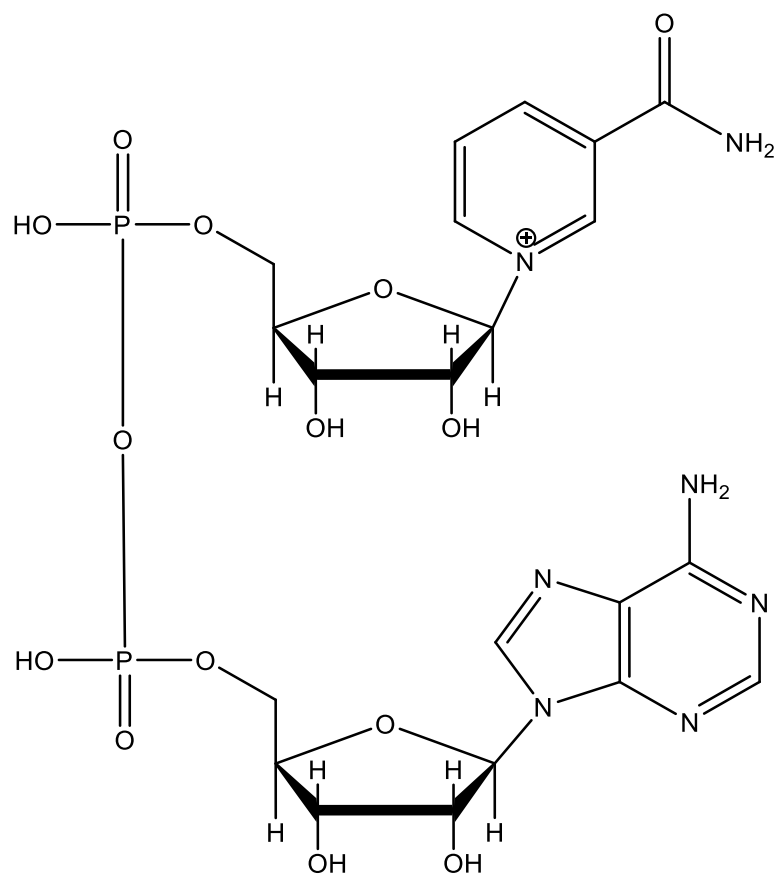
- 1) Meccanismi di controllo e innesco; (“TRIGGERING”)
- 2) Funzioni strutturali (ivi inclusi gli effetti templati e conformazionali);
- 3) Acidi di Lewis
- 4) Catalizzatori di processi redox.

1. Per quanto riguarda il “triggering”, abbiamo accennato all’impulso elettrico innescato dall’ingresso di ioni Na^+ all’interno della cellula. In maniera simile, il Ca^{2+} normalmente “esterno” alla cellula, può (dai liquidi extracellulari) esservi introdotto allo scopo di attivare la contrazione muscolare.
2. Il legame con ioni metallici può essere utilizzato per controllare la conformazione di macromolecole biologiche in modo tale da influire sulle proprietà chimiche della stessa. Certi ioni, ad esempio, stabilizzano la doppia elica del DNA, come dimostrato dal fatto che la temperatura di “fusione” (separazione dei due filamenti) aumenta in presenza dello ione metallico. Un’importante spinta verso la separazione dei filamenti deriva dalla repulsione tra gli O dei fosfati carichi negativamente a pH fisiologici. Ioni metallici, ed in particolare Ca^{2+} ed Mg^{2+} , contribuiscono significativamente a diminuire la repulsione incrementando la stabilità strutturale dell’elica. Cu^{2+} al contrario, favorisce la separazione dei filamenti. Questo è dovuto al fatto che lo ione metallico si lega agli azoti delle basi azotate, impedendo la formazione dei ponti ad H. la separazione dei filamenti per effetto di Cu^{2+} (anche Zn^{2+} ha un simile effetto) è un processo reversibile, questo dimostra che lo ione metallico “tiene” ancora legati i due filamenti, che possono nuovamente “riannodarsi” aumentando ad esempio la “forza ionica” del mezzo. Gli ioni metallici possono anche stabilizzare particolari conformazioni di

enzimi, che risultano poi responsabili della funzione biologica cui l'enzima è preposto. L'azione più semplice che un enzima può affidare ad uno ione metallico è quella di “templato”. Templare significa favorire l'orientazione geometrica più opportuna (preorganizzazione) per facilitare la reazione tra due molecole. In questi casi il metallo lega mediante due differenti siti di coordinazione i due reagenti favorendo grandemente la possibilità che essi diano luogo ad un “urto efficace” all'interno della sfera di coordinazione del metallo.

3. Gli ioni metallici agiscono classicamente da “acidi di Lewis”. I leganti a seguito del legame di coordinazione si polarizzano, la loro “elettrofilia” risulta quindi esaltata. Il ruolo meccanicistico dello ione metallico è quello del “catalizzatore acido”, tuttavia esso differisce dall'analogo effetto descritto per il protone per i seguenti motivi: a) lo ione metallico può coordinare simultaneamente numerosi leganti; b) la catalisi da parte degli ioni metallici può aver luogo a valori di pH ai quali il protone è di fatto assente. Mg^{2+} è particolarmente adatto ad attivare enzimi mediante questo meccanismo; di particolare interesse il ruolo svolto da questo ione nelle reazioni che coinvolgono l'idrolisi dei fosfati (ad esempio nella conversione $ATP \rightleftharpoons ADP$). Anche lo Zn^{2+} è spesso coinvolto come catalizzatore di processi idrolitici.
4. Processi redox. In questi processi cambi nel numero di ossidazione del metallo catalizzano reazioni redox dei substrati. La specificità del metallo in questi processi è in genere molto alta. I metalli coinvolti in questi processi sono il ferro e il rame. Entrambi risultano fortemente coinvolti nei processi di ossidazione legati alla respirazione. L'enzima attivo in questi processi è sempre una metallo-porfirina. Anche lo Zn^{2+} risulta coinvolto nei processi di ossidazione di alcuni substrati. La ossidazione in questi casi avviene attraverso deidrogenazione e Zn^{2+} catalizza di fatto il trasferimento di idruri H^- . Il processo tipico è la trasformazione del NAD^+ in $NADH$. Lo Zn^{2+} di fatto catalizza il trasferimento di idruro da NAD^+ a $NADH$ (vedi Fig. D.1.2).

I virus non sono in grado di replicarsi. Per farlo devono introdursi in una cellula ospite forzandola a replicare il proprio codice genetico. L'attacco del virus sulla cellula, si pensa che avvenga mediante un legame di coordinazione tra un atomo di S cisteinico capsulare del virus ed uno Zn^{2+} sulla parete della cellula ospite. Questo legame apre una breccia sulla membrana cellulare, che consente al materiale genetico del virus di penetrare all'interno della cellula ospite. La penetrazione del virus può essere prevenuta privando la superficie cellulare del metallo (un forte agente chelante come l'EDTA è stato usato con successo per sottrarre Zn^{2+} dalla parete cellulare del batterio “*Escherichia Coli*”). Una seconda strategia di prevenzione impiegata è quella di disattivare la cisteina dal virus mediante la formazione di un complesso molto stabile ed inerte con Cd^{2+} .



Nicotinamide Adenine Diribonucleotide (NAD⁺)

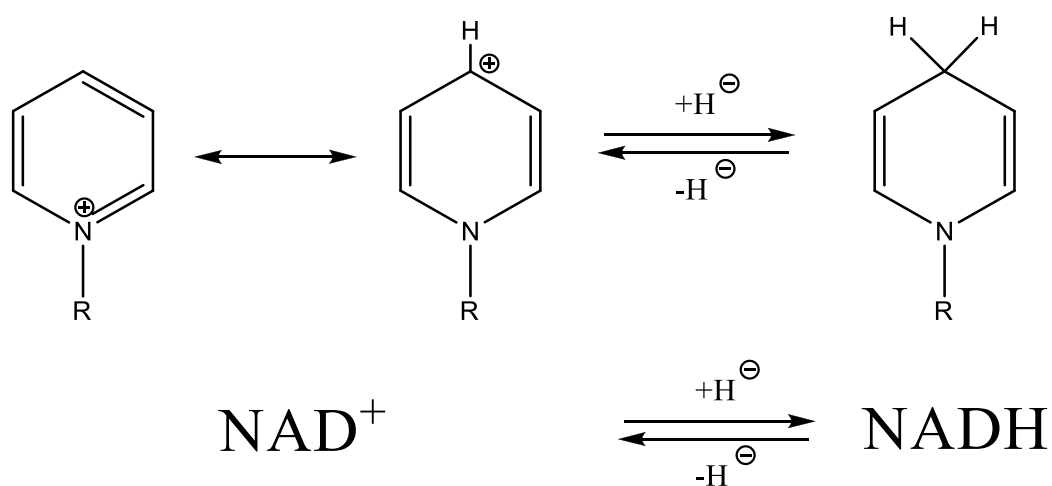


Figura D.1.2 Rappresentazione del trasferimento di ioni idruro sulla specie NAD⁺ che consente l'ossidazione di molti substrati "in vivo", questo processo è catalizzato dagli ioni di Zn²⁺.

APPENDICE E

E.1 INQUINAMENTO DELLE ACQUE

Il volume di acqua presente sulla terra è di circa $1,36 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ e rappresenta all'incirca un millesimo del volume totale della terra. L'acqua ricopre il 70,8% della superficie terrestre ed è, con percentuale analoga, il maggior costituente del corpo umano. Il continuo scambio tra le acque endogene ed esogene, impone agli organismi viventi severi limiti di tolleranza per alcuni inquinanti.

Per il fenomeno detto di “bioamplificazione” alcune sostanze tossiche lipofile, presenti in concentrazione molto modesta nelle acque, si accumulano nei tessuti lipidici di organismi viventi. E' il caso di alcuni composti organo-metallici di mercurio, come $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ che, a causa della bassa polarità, vengono accumulati lungo la catena alimentare che li convoglia dalle alghe fino ai tessuti di alcuni grandi pesci, sino a raggiungere dosi nocive per l'uomo che si nutre di questi animali. Un'altra frequente causa di inquinamento delle acque sono i fosfati e i nitrati provenienti dai fertilizzanti. Tali sostanze determinano una rapida crescita delle alghe (eutrofizzazione, §11.6) con conseguente drastica diminuzione della quantità di ossigeno in esso disciolto. Il fenomeno della eutrofizzazione causa la morte per asfissia di un gran numero di animali e piante e fornisce ai batteri anaerobici una grande quantità di sostanze organiche da decomporre. L'effetto finale è la produzione di metano, idrogeno solforato, e mercaptani, che trasformano le acque in paludi maleodoranti cancellando ogni forma di vita acquatica. Una terza forma importante di inquinamento, meno eclatante, ma più subdola delle precedenti è l'inquinamento termico. L'utilizzo di corsi d'acqua per il raffreddamento di impianti industriali provoca infatti una notevole diminuzione di ossigeno disciolto nelle acque per effetto dell'aumento di temperatura (legge Henry §9.7). La disponibilità di acqua non inquinata è per le generazioni del prossimo futuro una sfida importante, anche più del reperimento delle fonti energetiche alternative.

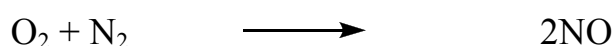
E.2 INQUINAMENTO DELL'ARIA

Definiamo aria la miscela di gas in contatto con la superficie terrestre. L'aria secca è una miscela omogenea (soluzione) con la seguente composizione percentuale media: azoto (N_2) 78%, ossigeno (O_2) 21%, argon (Ar) 0,9%, biossido di carbonio (CO_2) 0,04%. Il vapore d'acqua è presente in quantità variabili entro ampi intervalli. Per effetto delle turbolenze che provvedono ad un continuo rimescolamento, la composizione dell'aria fino a 70-80 km dalla superficie cambia solo moderatamente, anche se le singole pressioni parziali diminuiscono drasticamente con l'altezza. La composizione dell'aria oggi è molto differente da quella dell'atmosfera primordiale e da quella di tutti gli altri pianeti del sistema solare. Per effetto della fotosintesi, sono state introdotte notevoli quantità di ossigeno, sostanza dal grande potere ossidante

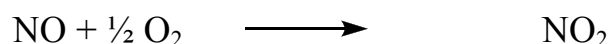
che ha provveduto a ridurre al minimo la componente riducente (H_2S , CH_4 , NH_3 , etc.) dei gas primordiali. La grande reattività chimica dell'ossigeno continua ad avere una fondamentale influenza sulla composizione e "pulizia" dell'aria. Gran parte delle sostanze inquinanti introdotte nell'atmosfera, vengono infatti eliminate per ossidazione e successivo lavaggio dei prodotti con le acque meteoriche.

Smog fotochimico

Nei processi di combustione ad alta temperatura azoto e ossigeno presenti nell'aria si combinano per formare ossido di azoto, NO:

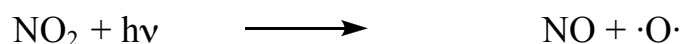


L'ossido di azoto NO a temperatura ordinaria si ossida per formare NO_2 secondo l'equazione :



Ambedue gli ossidi sono radicali liberi e pertanto sono piuttosto reattivi.

La luce solare può facilmente essere assorbita da NO_2 (colore marrone) e, l'energia dei fotoni, provocare la rottura di un legame azoto-ossigeno:



Gli atomi di ossigeno così prodotti sono molto reattivi, si combinano con O_2 dando luogo ad O_3 e con idrocarburi provenienti dall'incompleta combustione delle benzine, provocando la formazione di aldeidi e chetoni ed altri composti di parziale ossidazione degli idrocarburi. Da questi prodotti si origina una nebbia simile allo smog fortemente irritante per gli occhi, la gola e i polmoni. Lo smog fotochimico manifesta i suoi effetti nocivi in aree dove esistono contemporaneamente forte irraggiamento solare ed elevato traffico automobilistico (Los Angeles ne è particolarmente afflitta).

Buco nell'ozono (§11.7)

Nel delicato equilibrio che regola la presenza di ozono nell'area di contatto troposfera-stratosfera si sono di recente inserite numerose sostanze (cloro-fluorocarburi, CFC) largamente utilizzate nell'industria dei refrigeratori e nei comuni spray (vedi §11.7). La grande inerzia chimica consente a queste sostanze di sopravvivere a lungo nella atmosfera e di trasformarsi, in opportune condizioni, in catalizzatori della reazione di decomposizione di O_3 . L'abbattimento di O_3 , particolarmente evidente in corrispondenza delle aree antartiche, determina la comparsa di buchi nello strato

protettivo di ozono determinando conseguenze negative per le forme di vita sulla terra.

Piogge acide (§11.7)

Il riscaldamento negli appartamenti, così come la produzione di energia elettrica nelle centrali e i motori a scoppio comportano tutti la combustione di prodotti petroliferi o di carbone. Tutti questi processi determinano la produzione di SO₂ in quanto lo zolfo accompagna sempre in percentuali variabili petrolio e carbone.

La SO₂ prodotta dalla combustione di queste sostanze viene liberata nell'aria e in parte ulteriormente ossidata ad SO₃. L'acqua piovana trova nell'atmosfera questi ossidi di zolfo e li scioglie trasformandoli in acidi. Insieme agli acidi di zolfo nell'atmosfera sono presenti anche ossidi di azoto, formati nel corso di processi di combustione ad alta temperatura da N₂ e O₂.

Tali ossidi vengono facilmente ossidati nell'aria ed in acqua danno luogo alla formazione di acido nitrico, HNO₃, che insieme all'acido solforico, H₂SO₄, è il principale responsabile delle piogge acide. Tali piogge causano danni rilevanti alla flora, alla fauna e al patrimonio artistico. Infatti gli acidi intaccano facilmente i marmi secondo la reazione:



non di rado, in questi ultimi anni, sono state rilevate in prossimità di aree altamente industrializzate, piogge con valori di pH inferiori a 4.

Inquinamento da CO, CO₂ e NO_x (§11.5-11.6)

L'enorme quantità di CO₂ prodotta nei paesi più industrializzati e ricchi ha di recente posto in modo pressante il problema dell'”effetto serra” che questo gas accumulandosi nell'atmosfera potrebbe determinare sul nostro pianeta.

Il problema è ancora più preoccupante poiché si accompagna al progressivo impoverimento delle aree forestali, deputate alla trasformazione della CO₂ in cellulosa. Si calcola che circa il 70% dell'inquinamento dell'atmosfera nelle nostre città sia causato dal gas di scarico delle automobili che contengono idrocarburi non completamente bruciati, CO₂, CO e ossidi di azoto (NO_x). Il CO è un gas particolarmente pericoloso per via della sua capacità di compromettere irreversibilmente le proprietà di trasportatore di ossigeno dell'emoglobina (§11.5).

Di recente sono state messe a punto delle marmitte catalitiche capaci di abbattere il contenuto in CO e NO₂ dei gas di scarico. Il cuore di queste marmitte è costituito da un monolito ceramico bucherellato sul quale è stato depositato uno strato di allumina molto pura che supporta polveri di metalli attivi quali palladio, platino e rodio. Questi metalli vengono facilmente inattivati dallo S; per questo motivo, nelle moderne

benzine, le percentuali di zolfo sono state drasticamente abbattute. La reazione di abbattimento dei gas NO₂ e CO ha luogo secondo il seguente schema:



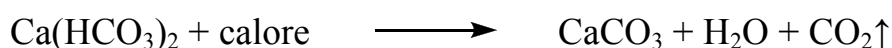
Questa reazione sarebbe spontanea ($\Delta G < 0$) ma avviene molto lentamente. I catalizzatori consentono a questa reazione di aver luogo nei pochi istanti in cui il gas attraversa i tubi di scarico (a 700-800 °C), prima che il contatto con l'aria, la dispersione, il raffreddamento e la mancanza di catalizzatore, rendano impossibile questa trasformazione (vedi App A.4, calcolo esemplificativo 2).

Inquinamento da piccole particelle sospese nell'aria

Le particelle sono liquide o solide e hanno dimensioni comprese tra 0,01 nm e 100 nm. La fonte principale è rappresentata dai fumi provenienti dalla combustione del carbone. Tra le particelle più nocive ci sono quelle provenienti dai gas di scarico delle autovetture. Il piombo delle “vecchie” benzine, le rendeva particolarmente pericolose.

E.3 DUREZZA DELLE ACQUE (§10.16 e 11.3)

L'acqua contiene sempre disciolte quantità variabili di sali. In particolare l'uso dell'acqua, sia esso industriale o domestico, dipende strettamente dalla quantità di Ca^{2+} e Mg^{2+} in essa presenti. Gli anioni che accompagnano questi cationi sono generalmente Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Si definisce durezza delle acque il contenuto, in milligrammi su litro, di ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} presenti nell'acqua. Tale durezza viene spesso espressa in gradi tedeschi o in gradi francesi (vedi §10.16). Se la durezza è dovuta solo ai bicarbonati è relativamente semplice “addolcire” l'acqua mediante ebollizione:



Il carbonato di calcio insolubile precipita e può essere eliminato. La durezza attribuibile al bicarbonato viene definita temporanea appunto perché può essere eliminata mediante ebollizione. Se il Ca^{2+} è presente come cloruro o solfato, non può essere allontanato dalla soluzione. La durezza dovuta a questi sali viene pertanto definita permanente (vedi §10.17). Per essere potabile un'acqua non deve possedere una durezza maggiore di 30 gradi francesi, le acque possono essere classificate sulla base della relativa durezza in:

- a) acque oligominerali (al di sotto di 20° francesi);
- b) acque medio minerali (tra 20 e 30° francesi);
- c) acque minerali (al di sopra dei 30° francesi).

APPENDICE F

F.1 SVILUPPO MATEMATICO DELL'EQUAZIONE DI BOHR (§3.2)

Postulato di Bohr: $(\mathbf{m} \cdot \vec{r}) \times \vec{v} = \mathbf{n} \cdot \hbar$.

Il modulo del vettore momento angolare per un moto circolare

$$\mathbf{m} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{n} \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right) \Rightarrow (\text{quantizzazione}) \quad (\text{F.1.1})$$

$$\text{Modulo forza centripeta} = \left| \frac{ke^2}{r^2} \right| \quad (\text{F.1.2})$$

$$\text{Modulo forza centrifuga} = \left| \frac{mv^2}{r} \right| \quad (\text{F.1.3})$$

In condizioni di equilibrio i moduli delle due forze centripeta e centrifuga si equivalgono:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \quad (\text{F.1.4})$$

$$\text{da cui : } r = \frac{ke^2}{mv^2} \quad (\text{F.1.4a})$$

Dalla (F.1.1), $v = \frac{nh}{2\pi mr}$. Sostituendo nella (F.1.4a) il valore di v appena espresso:

$$r = ke^2 \frac{4\pi^2 mr^2}{n^2 h^2} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{k4\pi^2 me^2} \quad (\text{F.1.5})$$

nella (F.1.5) $\frac{h^2}{4k\pi^2 me^2}$ è il rapporto di costanti il cui valore è noto (raggio di Bohr).

Sostituendo i relativi valori numerici si ha

$$r = n^2 \cdot 53 \text{ pm} \quad (\text{F.1.6})$$

La (F.1.6) è l'equazione finale di quantizzazione che consente di calcolare il valore del raggio delle "orbite stazionarie" (§3.2) $n = 1 \rightarrow 53 \text{ pm}$, $n = 2 \rightarrow 212 \text{ pm}$, $n = 3 \rightarrow 477 \text{ pm}$, ecc.

Per quanto riguarda l'energia, la dinamica impone che l'energia totale dell'elettrone risulti pari alla somma dell'energia cinetica più l'energia potenziale :

$$E_{TOT} = E_{CIN} + E_{POT} = \frac{1}{2} mv^2 + \left(- \frac{ke^2}{r} \right) \quad (\text{F.1.7})$$

essendo $E_{POT} = -\frac{ke^2}{r}$.

Poiché dalla (F.1.4) $mv^2 = \frac{ke^2}{r}$, la (F.1.7) diventa:

$$E_{TOT} = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} - \frac{ke^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{ke^2}{r}. \quad (F.1.8)$$

Sostituendo nella (F.1.8) il valore di r precedentemente ricavato (F.1.5):

$$E_{TOT} = -\frac{1}{2} ke^2 \frac{4\pi^2 me^2}{n^2 h^2} \Rightarrow E_{TOT} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{2k^2 e^4 \pi^2 m}{h^2} \right). \quad (F.1.9)$$

I termini in parentesi nella (F.1.9) sono costituiti da costanti il cui valore è noto. Sostituendo i rispettivi valori numerici in (F.1.9):

$$E_{TOT} = -\frac{1}{n^2} \cdot 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ joule}. \quad (F.1.10)$$

La (F.1.10) è l'equazione di quantizzazione dell'energie delle orbite (3.2.6).

$$2,18 \cdot 10^{-18} \text{ joule} = -\frac{2k^2 e^4 \pi^2 m}{h^2} = -R_H.$$

Il termine $\frac{2k^2 e^4 \pi^2 m}{h^2}$ viene spesso sinteticamente descritto come $R_H = 2,18 \cdot 10^{-18}$ joule (§3.3).

NOTA

Dalla (F.1.7) risulta che $E_{TOT} = -\frac{1}{2} \frac{ke^2}{r}$ mentre $E_{POT} = -\frac{ke^2}{r}$.

Questa relazione è un caso particolare del **teorema del viriale** (da *vis* = forza); essa stabilisce che l' E_{TOT} dell'elettrone in un atomo è sempre pari alla metà della E_{POT} (entrambe negative).

APPENDICE G

G.1 NOMENCLATURA: NOZIONI GENERALI

Oggi sono noti oltre tre milioni di composti chimici, molti dei quali di origine artificiale. A tutte queste sostanze è necessario assegnare un nome, e ciò non rappresenta affatto un'operazione banale, come all'apparenza si potrebbe pensare. Una nomenclatura sistematica moderna per essere veramente tale deve fornire, insieme con il nome, anche informazioni sulla struttura e sulle proprietà dei singoli composti. I nomi di alcune sostanze, tuttavia, provengono da difficili terminologie provenienti dagli antichi alchimisti, o da nomi usati nel linguaggio comune risalenti anche a specifiche esperienze; tra questi ricordiamo: ammoniaca, acqua, cloroformio, gesso, zucchero e soda caustica. La maggior parte dei nomi tradizionali sono stati comunque sostituiti con nomi ufficiali assegnati secondo regole precise suggerite da un organismo internazionale appositamente costituito, lo IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), con sede ad Oxford in Inghilterra. Esso ha avuto il compito di razionalizzare e di semplificare la nomenclatura chimica, in modo che, ad ogni composto, venisse assegnato un nome che desse indicazioni sulle sue proprietà chimiche e fisiche e sulla composizione e struttura della sua molecola. Il compito di unificare in tutto il mondo, la nomenclatura, è arduo a causa della difficile classificazione schematica di alcune sostanze, ma anche per la presenza di nomi tradizionali così diffusi e radicati che finiscono, in alcuni casi, per essere accettati come nomi ufficiali dallo stesso IUPAC. **Ciò che cercheremo di fare in questo capitolo è di definire alcune regole fondamentali di nomenclatura sistematica che ci consentano di convertire i nomi di alcuni semplici composti inorganici in formule e viceversa formule in nomi.** Tali regole si fondano sul concetto di n.o. (vedi §10.17).

G.2 COMPOSTI BINARI

Si definiscono binari i composti costituiti da due soli tipi di atomo. I composti binari sono catalogati in due grandi classi sulla base della presenza o meno di atomi di ossigeno:

1) OSSIDI, composti binari con ossigeno); **2) –URI**, composti binari senza ossigeno.

La IUPAC raccomanda di attribuire ai primi il nome di *ossido di ...*, utilizzando i prefissi greci mono, di, tri, tetra, penta, esa, etc, per definire i deponenti di ciascun elemento nella formula del composto. Per la seconda classe, il nome ossido viene sostituito dal nome dell'elemento più elettronegativo seguito dal suffisso –uro. I deponenti vengono, come per gli ossidi, specificati con i suffissi greci. Le regole IUPAC prescrivono di riportare per primo nella scrittura delle formule l'elemento

meno elettronegativo. La lettura richiede di menzionare gli elementi in ordine inverso. In conclusione quindi bisogna ricordare che l'elemento più elettronegativo si legge per primo ma si scrive per secondo. Diamo nel seguito esempi di nomenclatura e di formulazione IUPAC per alcuni comuni composti binari:

OSSIDI	IUPAC	URI	IUPAC
FeO	(mono)ossido di ferro;	HCl	cloruro di idrogeno.
Fe ₂ O ₃	tri -ossido di di -ferro;	H ₂ S	solfuro di di-idrogeno.
Fe ₃ O ₄	tetra -ossido di triferro ;	SiC	carburo di silicio.
NO ₂	di -ossido di azoto;	CaCl ₂	di -cloruro di calcio.
N ₂ O ₄	tetra -ossido di diazoto ;	Fe ₂ S ₃	tri -solfuro di di -ferro.
Cu ₂ O	ossido di di -rame;	AlH ₃	tri -idruro di alluminio.
CuO	(mono -)ossido di rame;	HN ₃	tri -nitruro di idrogeno.
SO ₂	di -ossido di zolfo;	OF ₂	di -fluoruro di ossigeno.
SO ₃	tri -ossido di zolfo;	BN	nitruro (azoturo) di boro.

In alternativa alle regole IUPAC, vengono utilizzate altre notazioni. Una di queste, detta scrittura (notazione) di Stock, prevede l'indicazione, con un numero romano, del grado di ossidazione dell'elemento meno elettronegativo. Per esempio Cu₂O è ossido di rame (I) (che si legge ossido di rame uno, e non primo), mentre CuO è ossido di rame (II) (che si legge ossido di rame due, e non secondo). L'indicazione del n° di ossidazione rende superflua la specificazione dei rapporti di combinazione. Una terza nomenclatura (tradizionale) largamente utilizzata (e quindi accettata) prevede di distinguere i composti di elementi con n.o. differente, utilizzando i suffissi **-ico** (n.o. maggiore) e **-oso** (n.o. minore). In caso di elementi come il Cl, per poter distinguere 4 n.o., è necessario utilizzare anche i prefissi **per-** e **ipo-** (vedi G.3).

Questa nomenclatura distingue gli ossidi a seconda della natura dell'atomo cui sono legati gli ossigeni: si chiameranno **ossidi basici** quelli in cui sono presenti elementi metallici; invece prendono il nome di **anidridi** o **ossidi acidi** i composti binari tra ossigeni e non metalli. Si riportano alcuni utili esempi.

TRADIZIONALE;	NOTAZIONE STOCK;	IUPAC;
Hg ₂ O	ossido mercur oso ;	ossido di di -mercurio.
HgO	ossido mercur ico ;	ossido di (mono -)mercurio.
FeCl ₂	cloruro ferrob oso ;	di -cloruro di ferro.
FeCl ₃	cloruro ferr ico ;	tri -cloruro di ferro.
Cl ₂ O	anidride ipoclorosa ;	ossido di di -cloro.
Cl ₂ O ₃	anidride clorb osa ;	tri -ossido di di -cloro.
Cl ₂ O ₅	anidride clorb ica ;	penta -ossido di di -cloro.
Cl ₂ O ₇	anidride perclorica ;	epta -ossido di di -cloro.

N.B. Gli ossidi acidi sono composti molecolari, gli ossidi basici sono composti ionici per i quali non esiste molecola, ma solo un reticolo cristallino ionico.

Tra i composti binari dell'ossigeno meritano menzione **perossidi** e **superossidi**. In questi composti l'ossigeno assume, in via del tutto eccezionale, n.o. rispettivamente uguale a -1 e -1/2. I composti idrogenati capostipiti di queste famiglie sono rispettivamente l' H_2O_2 (perossido di idrogeno comunemente inteso come acqua ossigenata), e l' HO_2 (superossido di idrogeno); insieme a tutti i derivati presentano un caratteristico legame O-O. La perdita dei protoni 'acidi' produce ioni perossido e superossido, rispettivamente O_2^- ed O_2^{2-} basi coniugate e residui alogenici di perossido e superossido. I sali sono formalmente i prodotti dalla sostituzione di atomi di idrogeno di H_2O_2 ed HO_2 (considerati rispettivamente acido diprotico e monoprotico) con metalli. La formula dei superossidi dei metalli alcalini sarà quindi MO_2 (ad es. NaO_2), degli alcalino terrosi MO_4 (CaO_4); dei perossidi, rispettivamente, Na_2O_2 e CaO_2 . Tra i composti binari che non contengono ossigeno un'importante classe è quella dei cosiddetti **idracidi**, sostanze che sono dotate di caratteristiche acide anche se non contengono atomi di ossigeno. E' opportuno utilizzare per queste sostanze la regola IUPAC dell'-**uro** **quando sono sostanze pure**, mentre la tradizionale nomenclatura di idracido (acido ... -idrico) viene impiegata per contraddistinguere le soluzioni acquose di questi composti. Essi infatti sono acidi solo in presenza di un accettore di protoni quale l' H_2O o un analogo solvente.

	NOME TRADIZIONALE IN SOLUZIONE	NOME IUPAC SOSTANZA PURA
HF	acido fluoridrico;	fluoruro di idrogeno.
HCl	acido cloridrico;	cloruro di idrogeno.
HBr	acido bromidrico;	bromuro di idrogeno.
HI	acido iodidrico;	ioduro di idrogeno.
H_2S	acido solfidrico;	solfuro di di-idrogeno.
HN_3	acido azotidrico;	tri-azoturo(o -nitruro) di idrogeno.
HCN	acido cianidrico;	cianuro di idrogeno.

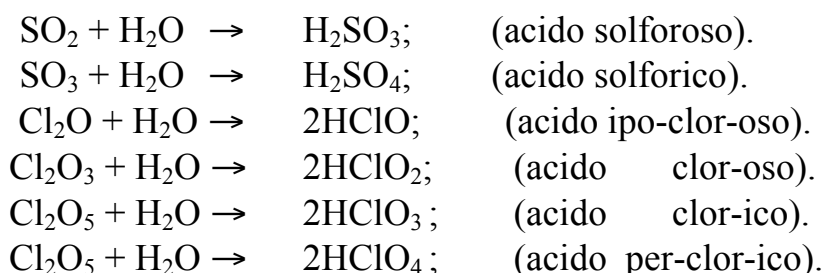
Alcune sostanze possiedono nomi che provengono da antico uso privi di ogni relazione con la loro composizione atomica. Il nome di ammoniaca, ad esempio, non suggerisce alcuna indicazione sulle caratteristiche della molecola NH_3 . Con le regole di nomenclatura IUPAC il composto andrebbe scritto al contrario, H_3N (il valore di elettronegatività di N è 3,04 quello di H 2,2) e letto come *nitruro di triidrogeno*. Al riguardo si osservi che un derivato dell'ammoniaca è il nitruro di boro di formula BN. Entrambe le nomenclature utilizzano per i sali di tutti gli idracidi il suffisso **-uro** previsto per i composti binari, indipendentemente dal fatto che si trovino nello stato di solidi ionici o sciolti in soluzione:

NaF	fluoruro di sodio.	Na_2S	solfuro di sodio.
KBr	bromuro di potassio.	AgCN	cianuro di argento.
KN_3	tri-azoturo (o -nitruro) di potassio.	CaCl_2	cloruro di calcio.

N.B. Gli -uri dell'azoto sono, indifferentemente, denominati azot-uri o nitr-uri.

G.3 OSSOACIDI

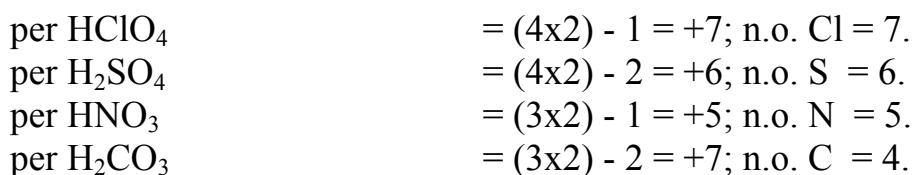
Gli ossoacidi sono una classe di composti ternari costituiti da idrogeno, non metallo e ossigeno, riportati in quest'ordine nelle rispettive formule chimiche. Questi composti sono i prodotti dell'addizione di H₂O agli ossidi acidi (anidridi §2.5). La nomenclatura tradizionale deriva i nomi degli ossoacidi da quelli delle anidridi rispettando quindi la regola di distinguere i due n.o. con i suffissi **-oso** ed **-ico**, cui si aggiungono i prefissi **ipo-** e **per-** quando è necessario discriminare tra quattro n.o.:



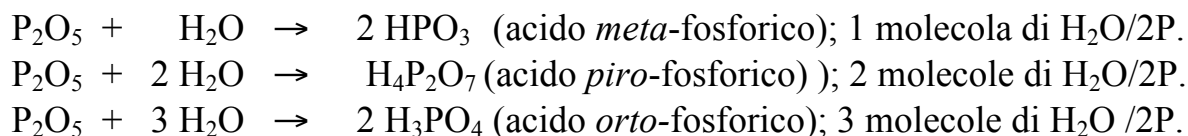
Gli atomi di O degli ossoacidi debbono sempre essere in numero tale da ospitare formalmente un numero di elettroni superiore a quelli ceduti dal non metallo dato che dovranno anche accettare l'elettrone proveniente da ogni singolo atomo di H. In base al concetto di n.o., il numero di atomi di O moltiplicato per 2 deve essere in valore assoluto superiore al n.o. del non metallo per una quantità pari al numero di atomi di idrogeno presenti nella formula. Alcuni esempi sono descritti sotto:

n.o. non metallo	n° minimo atomi di ossigeno	esempio di composto ternario
+7	4 ($4 \times 2 = 8 > 7$; $8 - 7 = 1$ di H) ;	HClO ₄ ;
+6	4 ($4 \times 2 = 8 > 6$; $8 - 6 = 2$ di H) ;	H ₂ SO ₄ ;
+5	3 ($3 \times 2 = 6 > 5$; $6 - 5 = 1$ di H) ;	HNO ₃ ;
+4	3 ($3 \times 2 = 6 > 4$; $6 - 4 = 2$ di H) ;	H ₂ CO ₃ ;
+3	2 ($2 \times 2 = 4 > 3$; $4 - 3 = 1$ di H) ;	HNO ₂ ;
+2	2 ($2 \times 2 = 4 > 2$; $4 - 2 = 2$ di H) ;	H ₂ CO ₂ ;
+1	1 ($1 \times 2 = 2 > 1$; $2 - 1 = 1$ di H) ;	HClO.

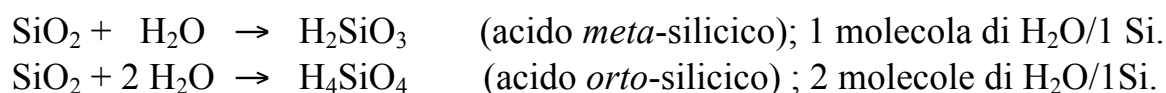
Si può, con cammino inverso, risalire al n.o. del non metallo partendo dalla formula moltiplicando per 2 gli atomi di ossigeno e togliendo gli atomi di idrogeno:



A volte, ad una stessa anidride corrispondono più acidi che, pur avendo lo stesso n.o., differiscono fra loro per contenuto d'acqua. Agli acidi si attribuisce lo stesso nome, ma con un prefisso che permetta di esplicitare il diverso grado di idratazione. Per gli acidi fosforici:



Analogamente, all'anidride silicica SiO_2 , corrispondono due acidi:



NOMENCLATURA TRADIZIONALE E IUPAC PER OSSOACIDI

La nomenclatura tradizionale, come abbiamo appena visto, deriva il nome di questi composti da quello delle anidridi di provenienza, utilizzando i suffissi -oso ed -ico ed eventualmente i prefissi ipo- e per-. Le norme IUPAC consentono di utilizzare per questi composti la nomenclatura tradizionale, in alternativa tuttavia è proposta la unificazione di tutti i prefissi, adottando per qualsiasi ossoacido ed i sali derivati (G.6) il suffisso **-ato**. Il n.o. del non metallo degli ossoacidi (o dei sali) si deduce dal numero degli atomi di ossigeno e di idrogeno (o di metallo) del composto. Secondo questa regola il tradizionale acido solforoso, può essere denominato **‘triossossolfato di diidrogeno’**, con il n.o. del non metallo univocamente definito dalla presenza di 3 O e 2 H. Nello schema seguente sono riportati esempi di nomenclatura tradizionale ed IUPAC di comuni ossoacidi:

FORMULA	NOMENCLATURA TRADIZIONALE	NOMENCLATURA IUPAC
H_2CO_3	acido carbonico;	triossocarbonato di di-idrogeno;
HNO_3	acido nitrico;	triossonitrato di idrogeno;
HNO_2	acido nitroso;	diossonitrato di idrogeno;
H_2SO_3	acido solforoso;	triossossolfato di diidrogeno;
H_2SO_4	acido solforico;	tetraossossolfato di diidrogeno;
HClO	acido ipocloroso;	ossoclorato di idrogeno;

HClO_2	acido cloroso;	diossoclorato di idrogeno;
HClO_3	acido clorico;	triossoclorato di idrogeno.
HClO_4	acido perclorico;	tetraossoclorato di idrogeno;
H_3PO_2	acido ipo-fosforoso;	diossofosfato di triidrogeno;
H_3PO_3	acido <i>orto</i> -fosforoso;	triossofosfato di triidrogeno;
H_3PO_4	acido <i>orto</i> -fosforico;	tetraossofosfato di triidrogeno;
H_2CrO_4	acido cromico;	tetraossocromato di diidrogeno;
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	acido di-cromico;	eptaossodicromato di diidrogeno.

Una terza alternativa proposta dalla IUPAC consente di eliminare il prefisso specificando il n° di gruppi idrosso (OH) ed osso (O^{2-}) presenti nella molecola, con il nome dell'elemento (non metallo) posto alla fine:

H_2SO_4 diidrossodiossozolfo; $2 \text{OH} + 2 \text{O}^{2-} + \text{S}$
 HClO_4 idrossotriosocloro; $1 \text{OH} + 3 \text{O}^{2-} + \text{Cl}$
 HNO_3 idrossodiossoazoto; $1 \text{OH} + 2 \text{O}^{2-} + \text{N}$
 HPO_3 idrossodiossofosforo; $1 \text{OH} + 2 \text{O}^{2-} + \text{P}$
 H_3PO_4 triidrossoossofosforo; $3 \text{OH} + 1 \text{O}^{2-} + \text{S}$

La nomenclatura tradizionale (accettata dalla IUPAC) è quella più largamente diffusa e nota per i composti ternari. Il numero di ossidazione (numero romano in parentesi dopo la formula) accompagna a volte sia la nomenclatura tradizionale che la nomenclatura IUPAC, ma non è obbligatoria in quanto ridondante (già deducibile dal nome).

G.4 IDROSSIDI

Gli idrossidi, idrati, costituiscono una classe di composti ternari formati da un metallo unito ad uno o più gruppi ossidrilici –OH. Sono tradizionalmente considerati come basi, in quanto, in soluzione acquosa, tendono a cedere ioni idrossido (definizione di Arrhenius). Questi composti si possono immaginare, almeno formalmente, derivati dalla reazione di un ossido basico con l'acqua. In alcuni casi la reazione tra l'ossido e l'acqua, conduce effettivamente alla formazione dell'idrossido. L'ossido di calcio, noto come *calce viva*, reagisce con l'acqua per formare l'idrossido, o *calce spenta*, secondo la seguente equazione:



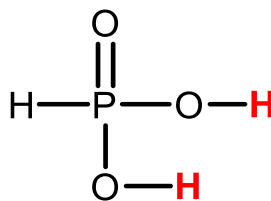
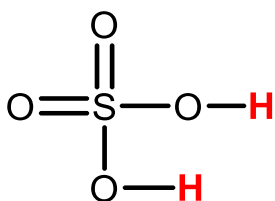
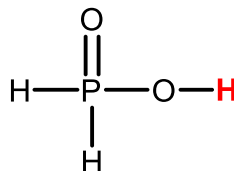
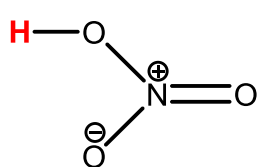
Nella pratica, la scrittura delle formule di questi composti, come d'altra parte l'assegnazione del nome, non presenta difficoltà. Per scrivere la formula si scrive prima il simbolo del metallo e poi si aggiungono tanti gruppi ossidrilici quanto è la valenza (o il numero di ossidazione o il numero del gruppo) del metallo stesso. Riportiamo qui sotto alcuni esempi delle varie denominazioni per gli idrossidi.

FORMULA	NOMENCLATURA TRADIZIONALE	NOTAZIONE STOCK	NOMENCLATURA IUPAC
NaOH	idrossido di sodio;	idrossido di sodio(I);	idrossido di sodio;
Fe(OH) ₂	idrossido ferroso;	idrossido di ferro(II);	diidrossido di ferro;
Fe(OH) ₃	idrossido ferrico;	idrossido di ferro(III);	triidrossido di ferro;
Cu(OH)	idrossido rameoso;	idrossido di rame(I);	idrossido di rame;
Cu(OH) ₂	idrossido rameico;	idrossido di rame(II);	diidrossido di rame;
Al(OH) ₃	idrossido di alluminio;	idrossido di alluminio(III);	triidrossido di alluminio;
Mg(OH) ₂	idrossido di magnesio;	idrossido di magnesio(II);	diidrossido di magnesio.

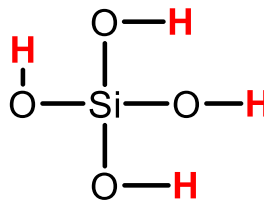
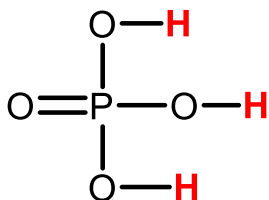
Va sottolineato che tutti gli idrossidi, come tutti gli ossidi basici, **sono composti ionici**. Allo stato solido (reticolo ionico) ioni metallici positivi sono elettrostaticamente (legame ionico) legati ad ioni idrossido OH⁻, in soluzione acquosa gli ioni si separano per dar luogo ai cationi metallici ed agli ioni OH⁻ responsabili, questi ultimi, della basicità delle soluzioni. Nella scrittura delle formule molecolari bisogna aver cura che la carica dello ione positivo sia controbilanciata da un corrispondente numero di ioni OH⁻. Questo obiettivo va perseguito mediante opportuna scelta del deponente dello ione idrossido.

G.5 RESIDUO ALOGENICO E SALI

Per residuo alogenico ($\alpha\lambda\sigma$, $\alpha\lambda\sigma = \text{sale}$) si intende lo ione derivato dagli acidi che hanno ceduto uno o più protoni; essi sono pertanto degli ioni negativi. Si deve sempre ricordare che non tutti gli atomi di idrogeno di una molecola sono ‘acidi’ possono cioè essere ceduti come protoni. Idrogeni acidi sono solo quelli legati ad atomi molto elettronegativi. La maggior parte degli idrogeni acidi è locata su atomi di ossigeno (il nome oxygen significa generatore di acidi); alternativamente possono risultare acidi idrogeni legati ad atomi molto elettronegativi (ad esempio alogeni) come negli idracidi HF, HCl, HBr, HI. Un acido si dice monoprotico, diprotico, triprotico, ecc., a seconda del numero di atomi di idrogeni acidi. Riportiamo formule di struttura schematiche di 4 differenti acidi:



esse permettono di evidenziare che acido ipofosforoso (H_3PO_2), ed acido fosforoso (H_3PO_3), pur avendo tre atomi di H nella formula molecolare sono rispettivamente monoprotico e diprotico. Gli acidi nitrico HNO_3 e solforico H_2SO_4 sono, come suggerisce la formula molecolare, rispettivamente mono e diprotico. Riportiamo infine le formule di un acido triprotico, il fosforico meglio denominato *orto*-fosforico (H_3PO_4), e di un acido tetraprotico, il silicico (H_4SiO_4):



I sali sono formalmente dei composti nei quali gli idrogeni acidi sono stati sostituiti da ioni metallici. Esiste uno stretto rapporto tra residui alogenici e sali. Questi ultimi sono infatti i composti neutri la cui dissociazione ionica produce il cosiddetto **residuo alogenico**.

La nomenclatura dei residui alogenici è la medesima del sale di cui costituiscono l'anione. Al nome del residuo va ovviamente aggiunto il nome del catione per specificare univocamente il sale.

Ai residui alogenici si attribuisce una valenza (valenza ionica §6.12) che si quantifica col numero degli atomi di idrogeno che sono stati tolti all'acido. L'acido solforico (H_2SO_4), ad esempio, presenta due possibili residui alogenici: SO_4^{2-} (bivalente) e HSO_4^- (monovalente).

La nomenclatura tradizionale assegna a sali e residui alogenici derivanti dagli ossoacidi un nome ottenuto cambiando le desinenze -oso e -ico rispettivamente in **-ito** e **-ato**, e aggiungendo quindi il nome del metallo. Così ad esempio i sali derivanti dall'acido solforoso si chiameranno solf-**iti** e quelli derivanti dall'acido solforico, solf-**ati**. Se il metallo è il sodio avremo i seguenti sali:

ACIDO	RESIDUO ALOGENICO	SALE
H_2SO_3 = acido solforoso ;	SO_3^- = ione solfito ;	Na_2SO_3 = solfito di sodio
H_2SO_4 = acido solforico ;	SO_4^{--} = ione solfato;	Na_2SO_4 = solfato di sodio

Se, come nel caso dell'acido fosforico, sono previsti più sali acidi, allora, per distinguerli si usano i termini di mono-idrogeno, di-idrogeno, ecc, per indicare la parziale sostituzione, nella molecola dell'acido di atomi di idrogeno. Esempio:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	=	<i>orto</i> -diidrogenofosfato di calcio
CaHPO_4	=	<i>orto</i> -idrogenofosfatodicalcio
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	=	<i>orto</i> -fosfato di calcio, o fosfato tricalcico.

nel caso di residui alogenici che contengono atomi di idrogeno, si inserisce a volte il termine acido, oppure si fa, impropriamente uso del prefisso -bi. Esempio: NaHCO_3 si chiama **carbonato acido di sodio** oppure **bicarbonato di sodio**. In modo più razionale l'anione HCO_3^- può essere denominato idrogenocarbonato.

Similmente per gli ioni HSO_3^- ed HSO_4^- possono essere utilizzati i nomi:

HSO_3^- bisolfito, solfito acido, idrogenosolfito;
 HSO_4^- bisolfato, solfato acido, idrogenosolfato.

Vi sono ossoacidi che presentano la peculiarità di sostituire un atomo di ossigeno con uno di solfo, vengono pertanto denominati **tioacidi**. Per H_2SO_4 , ad esempio, la sostituzione porta al composto $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ **acido tiosolforico**; per H_2SO_3 la sostituzione porta ad $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ **acido tiosolforoso**. I residui alogenici di questi tio-acidi seguono le regole della nomenclatura tradizionale trasformando il suffisso ico in ato ed il suffisso oso in ito. Identica è come al solito la nomenclatura del sale corrispondente.

$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ = ione tiosolfato; S_2O_2^- = ione tiosolfito.

I residui alogenici monovalenti F^- , Cl^- , Br^- , I^- fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro sono tutti degli **-URI** (G.2).

Anche per i sali naturalmente esistono le regole di nomenclatura IUPAC e quindi, per completezza di informazione, riportiamo in tabella alcuni composti con il nome tradizionale e con quello assegnato dalla nomenclatura ufficiale per sali e residui alogenici.

FORMULA	NOMENCLATURA TRADIZIONALE	NOMENCLATURA IUPAC
K_2SO_4	solfato di potassio	tetraossosolfato di dipotassio
$KHSO_4$	bisolfato , o solfato acido, o idrogenosolfato di potassio	idrogenotetraossosolfato di potassio
K_2SO_3	solfito di potassio	triossossolfato di dipotassio
$KHSO_3$	bisolfito , o solfito acido, o idrogenosolfito di potassio	idrogenotriosossolfato di potassio
$KHSO_4$	bisolfato, o solfato acido, o idrogenosolfato di potassio	idrogenotetraossosolfato di potassio
$FeCO_3$	carbonato ferroso	triossocarbonato di ferro (II)
$Fe(HCO_3)_2$	bicarbonato, carbonato acido, o idrogenocarbonatoferroso	di-(idrogenotriosocarbonato) di ferro(II)
$Fe_2(CO_3)_3$	carbonato ferrico	tri-(triossocarbonato) di diferro (III)
$Fe(HCO_3)_3$	bicarbonato ferrico, o carbonato acido ferrico, o idrogenocarbonato ferrico.	tri-(idrogenotriosocarbonato) di ferro (III)
$NaClO$	ipoclorito di sodio	ossoclorato di sodio
$NaClO_2$	clorito di sodio	diossoclorato di sodio

$Ca(ClO_2)_2$ clorito di calcio di-(diossoclorito) di calcio

P.S. Il n° di ossidazione del metallo nelle formule IUPAC può essere omesso perché ridondante. Il trattino dopo il prefisso greco moltiplicativo (di-, tri-, tetra-, penta- ecc.) viene utilizzato per l'identificazione non ambigua del raggruppamento n-volte replicato. Ad ulteriore chiarificazione ed identificazione il raggruppamento (denominato anche residuo) n-volte replicato può essere chiuso in parentesi.